

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA Y QUÍMICA**



**MICROESTRUCTURA, ESFUERZOS RESIDUALES
Y DUREZA EN PELÍCULAS DELGADAS DE
NITRURO DE TITANIO-CIRCONIO**

Microstructure, residual stress and hardness in titanium-zirconium
nitride thin films.

MEMORIA DE TESIS DE MAESTRÍA

DANIEL ESCOBAR RINCÓN

MANIZALES, 2012



**MICROESTRUCTURA, ESFUERZOS RESIDUALES
Y DUREZA EN PELÍCULAS DELGADAS DE
NITRURO DE TITANIO-CIRCONIO**

**Microstructure, residual stress and hardness in titanium-zirconium
nitride thin films.**

**Memoria de Tesis de Maestría presentada como requisito parcial para
optar al título de Magister en Ciencias - Física.**

DANIEL ESOBAR RINCÓN
Directora: PhD. ELISABETH RESTREPO PARRA

LABORATORIO DE FÍSICA DEL PLASMA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
MANIZALES, 2012

A MI FAMILIA

¿Sabes que la tuya no es la primera generación que anhela una vida llena de belleza y libertad?. ¿Sabes que todos nuestros antepasados sentían igual que tú, y fueron víctimas de tristeza y odio?. ¿Sabes también que tus fervientes deseos solo pueden encontrar su realización si logras alcanzar el amor y la comprensión de las personas, y de los animales, y de las plantas, y de las estrellas, de tal modo que cada alegría se convierta en tu alegría y cada dolor en tu dolor? Abre tus ojos, tu corazón, tus manos y evita el veneno que tus antepasados tan ávidamente absorbieron de la historia. Entonces la tierra será tu patria y tu trabajo y tu esfuerzo esparcirán bendiciones.

ALBERT EINSTEIN

Resumen

Películas delgadas de nitruro de titanio-circonio (TiZrN) fueron sintetizadas a diferentes valores de temperaturas del sustrato por medio de la técnica de deposición de arco catódico pulsado. Inicialmente, se realizó un análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos (*EDS*) con el fin de comprobar la presencia de los elementos químicos de Ti, Zr y N posterior a la deposición. Un análisis microestructural fue llevado a cabo por medio de varios métodos debido a la presencia de anisotropías en la microdeformación y finalmente se realizó un modelamiento del patrón de difracción para determinar valores físicos reales de la microestructura de las películas; basándose en la extracción de información del patrón de difracción de rayos X de polvo (*XRPD*). El estado de esfuerzo residual fue también determinado por medio de la técnica de difracción de rayos X asumiendo un comportamiento isotrópico del material en función de el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. La morfología superficial de la muestra fue determinada por medio de microscopía de fuerza atómica en función de la evolución del tamaño de grano en términos de la temperatura del sustrato durante la deposición. Por medio de nanoindentaciones, la dureza de las películas fue determinada, finalmente relacionando esta propiedad con los parámetros de síntesis a través de la información microestructural extraída a través de los modelos utilizados.

Palabras clave: *Caracterización de Materiales, Películas Delgadas, Nitruro de Titanio-Circonio, Microestructura, Esfuerzo Residual*

Abstract

Titanium-zirconium nitride (TiZrN) thin films were synthesized at different values of substrate temperatures by pulsed cathodic arc deposition technique. Initially, X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis were carried out in order to prove the presence of Ti, Zr and N after deposition process. A microstructural analysis was made by several methods due to the existence of anisotropy in the microstrain and finally a microstructural powder pattern modelling were carried out to obtain real physical values of the films based on information extraction from X-ray powder diffraction pattern (XRPD). Residual stress state was also determined by means of XRPD assuming an isotropic behavior of the material in function of Young modulus and Poisson coefficient. Morphology analysis was determined by means of atomic force microscopy in terms of grain size evolution with substrate temperature during deposition. Nanoindentation analysis was made in order to determine hardness and finally relate with synthesis parameters through microstructural information.

Keywords: *Materials Characterization, Thin Films, Titanium-Zirconium Nitride, Microstructure, Residual Stress*

Agradecimientos

- A la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por ser la fuente de mi formación profesional.
- A la profesora Elisabeth Restrepo Parra, por su calidad humana y apoyo en mi desarrollo profesional.
- Al Director del Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, el profesor Pedro José Arango Arango, por permitir ser parte de un gran equipo de trabajo.
- A todos mis compañeros y colegas del Laboratorio de Física del Plasma.
- A la profesora Adriana Gómez Gómez.
- Al Laboratorio Nacional de la Luz Sincrotrón (LNLS).
- Al grupo de investigación del Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle.
- A la dirección de investigaciones de la sede Manizales de la Universidad Nacional de Colombia (DIMA) por su contribución a través de la

CONVOCATORIA DE APOYO A TESIS DE POSGRADO - 2010.

- Al programa de becas: ESTUDIANTES SOBRESALIENTES DE POSGRADO por brindarme la oportunidad de realizar estos estudios.
- A toda mi familia por el apoyo incondicional y a todas aquellas personas que contribuyeron de alguna manera a la realización de este trabajo.

Indice

1. Introducción	1
1.1. Introducción y Motivación	2
1.2. Objetivos de la tesis	8
1.2.1. Objetivo general	8
1.2.2. Objetivos específicos	8
2. Marco Teórico y Antecedentes	13
2.1. Análisis microestructural por medio de difracción de rayos X .	14
2.1.1. Método por ensanchamiento del perfil (Williamson-Hall)	14
2.1.2. Método de Fourier (Warren-Averbach)	15
2.1.3. Método Doble Voigt	17
2.1.4. Método de Rietveld	18
2.1.5. Modelamiento del patrón a partir de la microestructura	20
2.2. Esfuerzos residuales	26
2.2.1. Medición de esfuerzos residuales por medio de difrac- ción de Rayos X	29
2.2.2. Medición de esfuerzos residuales en películas delgadas .	32
2.3. Material de estudio: nitruro de titanio-circonio	36
2.4. Técnica de producción de los recubrimientos	37
2.4.1. Arco catódico pulsado	37
2.5. Nanodureza en recubrimientos	39
3. Experimentos y Software	48
3.1. Síntesis de los recubrimientos	49

3.2. Análisis químico superficial - Energía dispersiva de rayos X (EDS)	50
3.3. Análisis de fase y microestructura - difracción de rayos X de incidencia rasante	51
3.4. Análisis de esfuerzos residuales - difracción de rayos X de incidencia rasante - sincrotrón	53
3.5. Análisis de morfología superficial - microscopía de fuerza atómica	54
3.6. Análisis de dureza - Nanoindentador	55
3.7. Software utilizado	55
4. Resultados y Análisis	58
4.1. Análisis elemental	59
4.2. Análisis de fase	60
4.3. Textura cristalográfica	62
4.4. Análisis de Esfuerzos Residuales	64
4.5. Análisis microestructural	67
4.5.1. Función de resolución instrumental	67
4.5.2. Análisis por el método de Doble Voigt	68
4.5.3. Método Williamson-Hall	70
4.5.4. Método de Rietveld	71
4.5.5. Modelamiento del patrón de difracción a partir de la microestructura	73
4.6. Morfología	77
4.6.1. Dureza	79
4.7. Sumario	82
5. Conclusiones	89
6. Perspectivas y futuros trabajos	92
A. Algoritmo PM2K	94

Índice de figuras

1.1. Representación de la relación entre los pilares fundamentales en la ciencia de materiales	4
1.2. Comparación entre procesos de análisis microestructural a partir del patrón de difracción	7
2.1. Esquema del principio del análisis de esfuerzos residuales por medio de difracción de rayos X. a. Concepto del análisis por difracción de rayos X. b. Definición y relación entre los marcos de referencia del laboratorio y del espécimen. Gráficas tomadas de la referencia [16].	31
2.2. Esquema del proceso de deposición de películas delgadas por arco catódico.	38
3.1. Reactor de evaporación catódica por arco pulsado	49
3.2. Microscopio electrónico de barrido en ambiente (ESEM) marca Phillips	51
3.3. Difractómetro de rayos X marca Bruker	52
3.4. Línea XRD1 del Laboratorio Nacional de la Luz Sincrotrón . .	53
3.5. Microscopio de barrido por Sonda (SPM) marca Park Scientific Instruments	54
3.6. Nanoindentador marca Nanovea Microphotonics	55
4.1. Espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra crecida a temperatura de 24° C	59
4.2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiZrN sintetizadas a diferentes temperatura del sustrato	61

4.3.	(a) Perfil correspondiente a la reflexión 220 para la muestra sintetizada a 150°C. (b) Variación del parámetro de red de las películas en función de la temperatura del sustrato	61
4.4.	Relación entre las intensidades (111) y (200) medidos a diferentes ángulos de incidencia	63
4.5.	Curvas del parámetro de red en función de la expresión de las constantes elásticas y orientación del cristalito para los materiales sintetizados a diferentes temperaturas del sustrato .	64
4.6.	Parámetro de red libre de esfuerzos en función de la concentración de ZrN	66
4.7.	Esfuerzos residuales de las muestras sintetizadas a diferentes temperatura del sustrato	66
4.8.	Ajuste de la ecuación de Caglioti para la determinación de la función de resolución instrumental.	68
4.9.	Tamaño de cristalito y microdeformación para las muestras de TiZrN sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato . . .	69
4.10.	Curvas Williamson-Hall para las muestras sintetizadas a varias temperaturas del sustrato. El criterio de ajuste fue gaussiano .	71
4.11.	Patrón experimental y patrón calculado por el método de Rietveld para la muestra sintetizada a temperatura de 100°C empleando el método de Rietveld	72
4.12.	Distribución lognormal para el tamaños de cristalito de forma esférica para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato	74
4.13.	Ajuste del patrón experimental al calculado por el software PM2K para la muestra sintetizada a 24°C	75
4.14.	Densidad de dislocaciones de las muestras de TiZrN en función de la temperatura del sustrato	76
4.15.	Imagen AFM en proyección isométrica del perfil de espesor de la muestra sintetizada a 100°C de temperatura del sustrato . .	77
4.16.	Imagen AFM de la superficie de las muestras de TiZrN sintetizadas a temperaturas del sustrato de (a) 24°C y (b) 100°C .	78
4.17.	Evolución del tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato.	79
4.18.	Dureza de las películas sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato.	80

Indice de tablas

2.1. Métodos utilizados para la caracterización microestructural . .	27
3.1. Variación de la temperatura del sustrato para cada una de las muestras de $TiZrN$	50
3.2. Modelos (cantidades a extraer) y software utilizados en este trabajo	57
4.1. Valores para el espesor de las películas de $TiZrN$	78
4.2. Resultados obtenidos de la caracterización de las películas de $TiZrN$	83
4.3. Resultados obtenidos de la caracterización de las películas de $TiZrN$	84

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción y Motivación

En la actualidad, la búsqueda de materiales con propiedades específicas para la realización de ciertas tareas se ha convertido en una importante disciplina tanto en el ámbito científico como industrial. La reducción de costos, el aumento en la eficiencia de los procesos y la calidad de los productos y servicios son fundamentales para el desarrollo de cualquier economía y esto depende fuertemente de los materiales que intervienen en dichas actividades. Hoy en día existen muchos retos para el desarrollo tecnológico en este campo y eso ha creado una estrecha y necesaria dependencia entre la investigación científica y la industria. En los últimos años, la ciencia y tecnología de los recubrimientos ha tenido un crecimiento sumamente relevante, convirtiéndose en una de las principales áreas de investigación en el campo de los materiales. Esta gran importancia se debe a las ventajas que representan estos sistemas sobre los materiales en bulto, ya que, en la mayoría de los casos, generan reducción de costos y presentan una optimización en el desempeño cuando se habla de procesos de superficie, cubriendo una amplia gama de aplicaciones, tales como la microelectrónica, mecánica, óptica, almacenamiento de datos, transductores, protección, decorativo, nuevas energías, biotecnológicos, entre otros.

Un gran conjunto de aplicaciones específicas en el campo de los recubrimientos tiene que ver con la dureza del material que actúa como capa y permite el mejoramiento de un proceso determinado o la generación de nuevas estrategias de derivadas de su alta funcionalidad. Por lo tanto, la búsqueda de líneas de síntesis y procesamiento de materiales con dichas características y su relación con las propiedades del mismo es de fundamental importancia para el desarrollo tecnológico en este campo. En la actualidad, recubrimientos duros tales como los nitruros intermetálicos son ampliamente usados en la industria; tal es el caso del nitruro de titanio (TiN), el cual es uno de los recubrimientos duros más utilizados a nivel industrial, principalmente en aplicaciones de resistencia al desgaste y erosión, como barrera de difusión y película antirreflectiva en dispositivos semiconductores [1]. En general, estos materiales poseen una amplia variedad de propiedades tales como resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, alto punto de fusión, buena conductividad térmica y eléctrica y elevada dureza [2, 3]. Recientemente, recubrimientos duros de tipo nitruros ternarios, tales como TiAlN, TiCrN y TiZrN han obtenido gran atención como sustitutos de los

nitruros binarios (e.g. TiN) debido a sus propiedades superiores [3].

La formación de nitruros ternarios se considera como una modificación de las propiedades de un nitruro simple (binario), al sustituir ciertos átomos de su estructura por átomos de otro metal. Esto puede verse por la variación en el parámetro de red del nitruro por ejemplo en la inclusión de átomo de Zr en el TiN, siendo este cambio en la constante de red mayor cuanto más grande sea la diferencia entre radios atómicos [4]. Evidentemente, las propiedades de estos materiales varían al tener estos cambios en su estructura y microestructura. Estudios realizados muestran que la dureza puede ser mejorada adicionando otro material (metal) en la red, teniendo en cuenta que exista una diferencia evidente entre los radios atómicos [5]. Es bien conocido que se han desarrollado películas metaestables por la técnica de deposición física en fase de vapor (Physical Vapor Deposition-PVD), incorporando un segundo metal a un nitruro binario con miras a mejorar sus propiedades. Nitruros basados en titanio han sido obtenidos adicionando otros metales tales como aluminio (Münz et al. (1986)) [7], cromo (Massiani et al.,1995) [8], circonio (Knotek et al., 1990) [9], vanadio (Wiemer et al.,1994) [10], silicio (Musil et al., 1999) [11] y niobio (Hultman et al.,1994) [12]. Estos materiales han mostrado superior resistencia a la oxidación, resistencia a la corrosión y dureza comparados con los nitruros binarios. Randhawa et al.(1988) mostró que el desempeño como herramental de corte de películas de $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$ era mucho mejor que el reportado para el TiN y Vetter et al.(1995) reportó que la dureza máxima del $Ti_{1-x}Cr_xN$ es 39 GPa con $x = 0,3$ [6, 13, 14, 15]. Es importante resaltar que las excelentes características encontradas en este tipo de materiales dependen fuertemente de su química y su microestructura y por tanto, se hace necesario el descubrimiento de metodologías de síntesis con las cuales se puedan obtener y controlar las propiedades específicas del material a través de la microestructura; esto con miras a la estandarización de procesos de producción, mejora de la funcionalidad y diseño de nuevos materiales. La microestructura de los recubrimientos duros comprende uno de los pilares fundamentales para la determinación de sus propiedades y su comportamiento en función de las técnicas de síntesis con las que estos materiales son obtenidos. Obtener información acerca del arreglo atómico de un material y determinar sus imperfecciones establece una caracterización que funciona como un puente entre los parámetros de sintetización y los requerimientos de desempeño para el material determinado. En consecuencia, se hacen necesarios la caracterización y el control de la microestructura de un material en campos científicos e industriales como el control y mejora de la calidad y el diseño de materi-

ales, ya que se pueden determinar direcciones en las cuales la eficiencia y la calidad de un proceso se mejore y los costos se reduzcan. La figura 1.1, representa la correlación necesaria entre las síntesis, microestructura, propiedades y desempeño de un material determinado como estrategia de investigación y desarrollo en la ciencia e ingeniería de los materiales, siendo la caracterización el punto de unión entre estos pilares fundamentales.

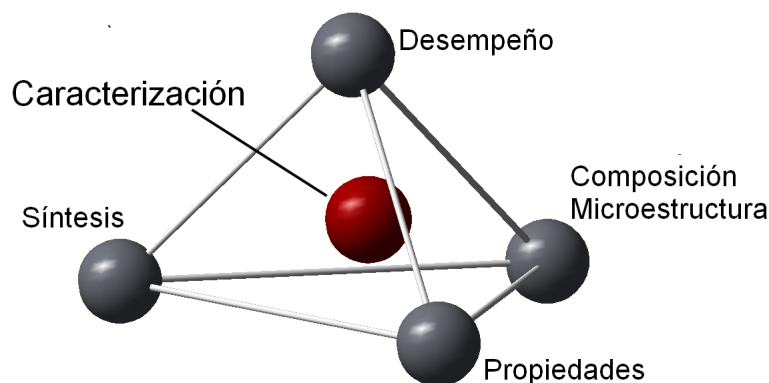


Figura 1.1: *Representación de la relación entre los pilares fundamentales en la ciencia de materiales*

Desde el punto de vista microestructural, factores como el tamaño, forma y distribución de los cristalitos, concentración y distribución de defectos cristalinos tales como vacancias, dislocaciones, fallas, y esfuerzos en la red, juegan un papel fundamental en las propiedades de los recubrimientos y materiales en general [16]. Para mencionar algunos ejemplos de esta dependencia, tenemos:

- La formación de películas delgadas con una alta orientación cristalina (textura) y una muy baja concentración de defectos de red, es fundamental para aplicaciones en superconductores de alta temperatura [17].
- La eliminación de fallas en las fronteras y por lo tanto el crecimiento en el tamaño de los dominios cristalinos produce un aumento en la susceptibilidad magnética en la magnetita y la magemita [18].
- El control de la conductividad iónica y electrónica como también las propiedades catalíticas para la reducción de oxígeno en el cátodo en

celdas combustibles dependen fuertemente de la cantidad de defectos de red en el material [19].

- A medida que las interacciones entre dislocaciones aumentan también lo mismo sucede con la dureza, debido al incremento de la fracción de fronteras de grano, lo que conllevaría a la disminución en su tamaño, y por tanto a la limitación de movimiento de dislocaciones [20].

Dentro de las técnicas de caracterización microestructural más destacadas, se encuentran la microscopía electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy-TEM) y la difracción de rayos X (X-ray Diffraction-XRD). Estas técnicas, complementarias entre sí, proporcionan información acerca del arreglo atómico del material analizado. La microscopía electrónica de transmisión posibilita la extracción de información más directa, debido a que proporciona una imagen real de la disposición atómica con lo que es relativamente fácil la determinación de defectos cristalinos, tipo y distribución espacial; siendo esto sumamente ventajoso en casos donde se desee obtener un análisis puntual de la microestructura. Por otro lado, la técnica de difracción de rayos X, además de ser un procedimiento no destructivo, lo cual es conveniente en ciertos casos, provee valores que representan un promedio estadístico de los diferentes parámetros de los defectos del material. Esta última característica de esta técnica se debe a que los rayos X interactúan débilmente con la materia en comparación con los electrones, lo que permite un alto rango de penetración en la muestra que va desde los micrómetros hasta los milímetros, posibilitando la obtención de información de características en un rango amplio tal como promedios en tamaño y deformación, esfuerzos, etc. [21].

La caracterización microestructural por medio de difracción de rayos X no es directa, y por lo tanto para la extracción de información cuantitativa de tamaño de dominios y de distorsiones en la red son necesarios modelos que relacionen éstos con la forma, posición, ensanchamiento e intensidad del pico de difracción. Existen modelos ampliamente utilizados para este fin, tales como los propuestos por Williamson y Hall [22] y por Warren y Averbach [23]; sin embargo, su limitación consiste en la difícil interpretación de los valores obtenidos y su relación con conceptos reales en la ingeniería y ciencia de los materiales. La gran mayoría de los modelos convencionales proveen valores que además de ser conceptos con poca relación con las propiedades físicas del material, representan un promedio estadístico de éste y no consideran

otros efectos como la anisotropía, el tipo de deformación y su distribución, lo cual puede estar lejos de la realidad y por lo tanto no representa de manera correcta las propiedades físicas.

La necesidad de valores que determinen parámetros tales como densidad de dislocaciones, probabilidades de falla, tipo y distribución de deformación y tamaños de cristalito, ha generado en los últimos 10 años la creación de nuevos modelos que, con base en el patrón de difracción y la información del material, realizan un análisis exhaustivo generando valores directamente relacionados con el control de procesos, control de calidad y diseño de materiales [16, 24].

Actualmente, los métodos para extracción de información microestructural del material a través del patrón pertenecen a una de dos clasificaciones: Descomposición del patrón (*Pattern Decomposition-PD*) y modelamiento del patrón (*Pattern Modelling-PM*). *PD* es llevado a cabo por medio del ajuste de funciones analíticas a los perfiles obtenidos en la medida de difracción, con la limitación de los parámetros de ajuste del perfil que no se relacionan directamente con información física contenida en la muestra, además de otros factores. Por el contrario, los métodos de modelamiento del patrón de difracción, se basan en la comparación de un perfil teórico con el experimental, teniendo en cuenta que los parámetros describen propiedades físicas reales del material [16].

Por otro lado, todos los métodos de ajuste de un perfil teórico a un experimental asumen que estos perfiles pueden ser descritos por funciones analíticas tales como gaussianas, lorentzianas o combinación de ambas, lo que es arbitrario en el sentido que no existe una limitante física para restringir los perfiles de difracción a unos cuantos y esto puede ser una fuente de error en la extracción de información microestructural.

Teniendo en cuenta lo anterior, podemos concluir que se hace necesaria la búsqueda de un método mas general, que no asuma de forma arbitraria funciones para el ajuste de perfil y cuyos parámetros estén directamente relacionados con propiedades físicas. El modelamiento total del patrón de polvos (*Whole powder pattern modellin-WPPM*), se basa en un modelo que puede solucionar estos inconvenientes anteriormente descritos, ya que consiste en la reproducción del patrón experimental con base en un modelo microestructural [16, 35, 36]. La gran diferencia entre los métodos convencionales y el método *WPPM* se puede ilustrar en la figura 1.2. Una descripción mas detallada de este modelo puede ser encontrada en el siguiente capítulo.

Otro factor determinante en la funcionalidad del material sintetizado,

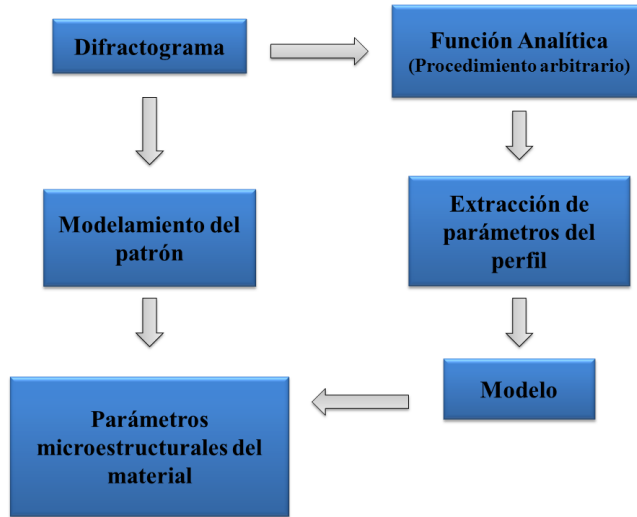


Figura 1.2: Comparación entre procesos de análisis microestructural a partir del patrón de difracción

contenido en la microestructura, consiste en el estado de esfuerzos en el que se encuentre éste después de su procesamiento (síntesis). Este esfuerzo residual se define como una tensión remanente en un material después de su manufactura o procesamiento en ausencia de cualquier fuerza externa o gradientes térmicos [25]. Dependiendo si el esfuerzo es tensil o compresivo, los resultados obtenidos para el material pueden cambiar. Se ha encontrado que los esfuerzos compresivos en los recubrimientos incrementan la resistencia a la falla por fatiga. Sin embargo, si estos esfuerzos son muy elevados se dará una separación entre el recubrimiento y el sustrato. Generalmente, si el esfuerzo es tensil y supera el límite elástico del recubrimiento, entonces esto causará agrietamiento perpendicular a la dirección del esfuerzo. Por otro lado, los esfuerzos residuales tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas y físicas del recubrimiento, particularmente, en la dureza, resistividad eléctrica, reflectancia óptica, fatiga, corrosión, entre otras [26]. Debido a la fuerte dependencia de la generación y naturaleza del esfuerzo residual en el proceso de deposición, varios estudios se han llevado a cabo, con el fin de analizar la evolución de los esfuerzos en varias etapas de la deposición teniendo en cuenta varios parámetros y la técnica de síntesis [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34]. En este orden de ideas, la obtención de materiales con ciertos grado de esfuerzos

específicos es deseada para ciertas aplicaciones, lo cual se convierte también en un puente importante para la relación entre la síntesis y las propiedades. Este trabajo representa una contribución en el esfuerzo actualmente realizado para establecer una relación entre la síntesis de recubrimientos duros y las propiedades por medio de la microestructura, debido a que varios factores como estrategias y parámetros de síntesis, métodos experimentales y modelos para la extracción de la mayor cantidad posible de información física, son factores fundamentales en el entendimiento de las características definitivas para su desempeño. Específicamente, este trabajo se enfoca en el análisis microestructural y de esfuerzos residuales y su relación con resultados obtenidos de nanodureza por la técnica de nanoindentación. Se analiza la evolución de estos factores microestructurales en función de la temperatura del sustrato durante la deposición como parámetro de síntesis y su desempeño desde el punto de vista mecánico. La técnica de difracción de rayos X, se utilizó para la caracterización microestructural de los recubrimientos, debido a que es una técnica de fácil uso, la muestra no sufre una preparación que pueda alterar la microestructura del material, es ampliamente utilizada en la industria y como ya se mencionó, proporciona información estadística de una porción relativamente extensa de la muestra, lo cual permite una confiable relación 'síntesis-microestructura-propiedades'.

1.2. Objetivos de la tesis

1.2.1. Objetivo general

El objetivo general de esta tesis consiste en la caracterización de parámetros microestructurales basados en la técnica de difracción de rayos X de policristales con el fin de determinar una relación entre la síntesis, microestructura, esfuerzos residuales y dureza en recubrimientos de nitruro de titanio-circonio.

1.2.2. Objetivos específicos

- Producir los recubrimientos de TiZrN por medio de la técnica de arco catódico pulsado, sobre sustratos de acero inoxidable 316L, variando la temperatura del sustrato.

- Realizar caracterización composicional, estructural y morfológica de los recubrimientos.
- Realizar un análisis de la microestructura por medio de difracción de rayos X, y realizar un modelamiento del patrón de difracción en base a modelos físicos con el fin de extraer información física real de los recubrimientos.
- Realizar medidas y análisis de esfuerzos residuales por medio de difracción de rayos X y adaptar un modelo de interacción de granos para determinar el estado elástico del material.
- Realizar medidas de nanoindentación en los recubrimientos con el fin de determinar la dureza y analizar los resultados obtenidos con el fin de establecer relaciones entre la microestructura, el estado elástico y las propiedades mecánicas del material.

Bibliografía

- [1] Pierson, H.O. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes, New Jersey (1996).
- [2] V. V. Uglov, V. M. Anishchik, V. V. Khodasevich, Zh. L. Prikhodko, S. V. Zlotski, G. Abadias, S. N. Dub. Surface and coatings technology 180-181, 519-525 (2004).
- [3] Leif I. Johansson. Surface Science Reports 21, 177-250 (1995).
- [4] A. Cavaliero, J Th. M. De Hosson (Eds.). *Nanostructured coatings*. Springer, USA (2006).
- [5] R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B. Z. Weiss. Surface and coatings technology 125, 257-262 (2000).
- [6] H. Hasegawa¹, M. Kawate, A. K. Hashimoto, T. Suzuki. *Ternary Nitrides films synthesized by cathodic arc method*. In S. Miyake (Ed.). *Novel materials processing by advanced electromagnetic energy sources*. Elsevier, UK (2005).
- [7] W. D. Münz. Journal of Vacuumed Science Technology A4, 2717-2725 (1986).
- [8] Y. Massiani, P. Gravier, L. Fedrizzi, F. Marchetti. Thin Solid Films 261, 202-208 (1995).

- [9] O. Knotek, M. Atzor, A. Barimani, F. Jungblut. Surface and Coatings Technology 42, 21-28 (1990).
- [10] C. Wiemer, F. Levy, F. Bussy. Surface and Coatings Technology 68-69, 181-187 (1994).
- [11] J. Musil, H. Jankovcova, V. Cibulka. Czechoslovak Journal of Physics 49, 359-372 (1999).
- [12] L. Hultman, M. Shinn, P. B. Mirkarimi, S.A. Barnett. Journal of Crystal Growth 135, 309-317(1994).
- [13] H. Randhawa, P. C. Johnson, R. Cunningham. Journal of Vacuum Science Technology A6, 2136-2139 (1988).
- [14] J. Vetter, H. J. Scholl, O. Knotek. Surface and Coatings Technology 74-75, 286-291 (1995).
- [15] O. Anderoglu. *Residual stress measurement using X-ray diffraction*. Tesis de Maestría, Texas A&M University (2004).
- [16] E.J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds.). *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Springer, Germany (2004).
- [17] P. Scardi, A. Migliori, L. Corraa, F.C. Maticotta, V.A. Dediu. Advances in X-Ray Analysis 40 (1997).
- [18] J.F. Banfield, P.J. Wasilewski, D.R. Veblen. American Mineralogist 79, 654-667 (1994).
- [19] C. Sun, R. Hui, J. Roller. J. Solid State Electrochem. 14, 1125-1144 (2010).
- [20] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. Progress in materials science 51, 1032-1114 (2006).
- [21] J. Gubicza, T. Ungár. Z. Kristallogr. 222, 567-579 (2007).
- [22] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metallurgica 1, 22-31 (1953)
- [23] B.E. Warren, B.L. Averbach. J. Appl. Phys. 21, 595 (1950)
- [24] E.J. Mittemeijer, U. Welzel. Z. Kristallogr. 223, 552-560 (2008).

- [25] V. Hauk. *Structural and residual stress analysis by nondestructive methods*. Elsevier, Amsterdam (1997).
- [26] G. Totten, M. Howes, T Inoue. *Handbook of residual stress and deformation of steel*. ASM International, USA (2002).
- [27] Y. Pauleau. Vacuum 61, 175-181 (2001).
- [28] A. C. Vlasveld, S. G. Harris, E. D. Doyle, D. B Lewis, W. D. Munz. Surface and coatings technology 149, 217-223 (2002).
- [29] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen, S.N. Dub. Surface and coatings technology 202, 844-853 (2007).
- [30] H.C. Lee, S.P. Hong, S.K. Kang, G.Y. Yeom. Thin solid films 517, 4100-4103 (2009).
- [31] S. Ma, K. Xu, J. He. Surface and coatings technology 142-144, 1023-1027 (2001).
- [32] K.A. Cerqua, J.E. Hayden, W.C. LaCourse. Journal of Non-Crystalline Solids 100, 471-478 (1988).
- [33] L.A. Dobrzanski, S. Skrzypek, D. Pakula, J. Mikula, A. Kriz. Journal of achievements in materials and manufacturing engineering 35, 162-158 (2009).
- [34] T. W. Clyne and S. C. Gill. Journal of thermal spray technology 5, 401-418 (1996).
- [35] P. Scardi, M. Leoni, Y.H. Dong. Eur. Phys. J. B 18, 23-30 (2000).
- [36] P. Scardi, M. Leoni. Acta Cryst. A 58, 190-200 (2001).

Capítulo 2

Marco Teórico y Antecedentes

2.1. Análisis microestructural por medio de difracción de rayos X

Para el estudio de la microestructura dentro del marco del análisis del perfil de la línea de difracción, existe una gran variedad de métodos que pueden ser clasificados dentro de dos grandes grupos: método por ensanchamiento del perfil y método de Fourier. Estos pueden ser aplicados ya sea para una limitada cantidad de reflexiones o para todo el parón de difracción. A continuación, se describen brevemente las principales características de estos métodos en función de los más conocidos.

2.1.1. Método por ensanchamiento del perfil (Williamson-Hall)

Este método se basa en diferencia existente entre el comportamiento de los efectos que causan el ensanchamiento con el orden de difracción. Para analizar estos ensanchamientos los parámetros más usados del perfil de ajuste son el ancho a la altura media (Full Width at Half Maximum-FWHM) y el ensanchamiento integral el cual está definido como la razón entre el area debajo del pico y su altura. El método Williamson-Hall esencialmente combina la ecuación de Scherrer [1] con una expresión que determina la deformación aparente obtenida diferenciando la ley de Bragg [2, 3], lo cual implica que el ensanchamiento total debido a la muestra esta formado por dos contribuciones debido al tamaño del cristalito y a la deformación. Dependiendo si los perfiles causados por las dos contribuciones corresponden a formas de Cauchy (Lorentz) o de Gauss, las ecuaciones correspondientes al método pueden ser respectivamente

$$\beta(d^*) = 1/\langle L \rangle_v + 2ed^* \quad (2.1)$$

$$\beta^2(d^*) = 1/\langle L \rangle_v^2 + 4e^2d^{*2} \quad (2.2)$$

Donde β corresponde al ensanchamiento ya esté descrito por medio del FWHM o ensanchamiento integral, d^* es el vector de difracción, $\langle L \rangle_v$ es el tamaño de cristalito promedio y e corresponde a la microdeformación promedio relacionada con las distorsiones en el material.

Por lo tanto si se realiza un gráfico β vs d^* , se puede obtener una línea recta, cuyo punto de intersección con la ordenada (β) se refiere a la longitud

2.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X15

promedio de los cristalitos en la dirección perpendicular al vector de difracción. La pendiente de esta gráfica esta relacionada con el valor promedio de las deformaciones locales en la red denominadas microdeformaciones; éstas constituyen un valor y proporciona una idea de que tan fuerte es el efecto de la deformación en la red o como un límite máximo para la deformación interna [4]. Una descripción más detallada del modelo puede ser consultada en [3, 5, 6]. A continuación se describen algunas de las ventajas y desventajas de este método.

- La principal limitación del método Williamson-Hall se debe a que éste consiste en un análisis semi-cuantitativo, debido a que éste presenta un promedio de las contribuciones de tamaño y deformación, lo cual difícilmente puede ser real, ya que comúnmente estos parámetros son mejor descritos por una distribución [3].
- Este método usa únicamente las amplitudes de los picos de difracción, lo cual comprende una limitada porción de información en perfiles con modificaciones (e.g. asimetría) [9].
- Para el cálculo, utilizando las ecuaciones (1) y (2) se considera que los perfiles son Gaussianos y/o Lorentzianos, lo cual no es estrictamente cierto, y por tanto esto puede afectar la precisión de los resultados obtenidos [5, 6].

Dentro de las ventajas de este método de análisis se encuentra su fácil utilización, la posibilidad de su uso en reflexiones superpuestas con otras, la distinción entre ensanchamientos isotrópicos o anisotrópicos, entre otros.

2.1.2. Método de Fourier (Warren-Averbach)

B.E. Warren y B.L. Averbach [7], demostraron que las microdeformaciones (S_n) y tamaños de cristalito (P_n), pueden ser deducidos de los coeficientes de Fourier (A_n) de la función que representa el ensanchamiento. En este caso, las contribuciones de tamaño y deformación deben ser convolucionadas para calcular el perfil total de la muestra. La convolución de estas contribuciones en el espacio recíproco corresponde al producto de sus transformadas en el espacio real. En materiales cúbicos, se ha demostrado que es posible escoger ejes rectangulares con el fin de que cada reflexión tenga los

índices $(00l)$ [8]. La amplitud de esta función para el ensanchamiento en el espacio recíproco estaría entonces dada por

$$\beta = a_3^* / \sum_{-\infty}^{+\infty} A_n \quad (2.3)$$

siendo a_3^* el parámetro de la red en la dirección perpendicular a los planos que generan la dispersión coherente en el experimento de difracción.

De este modelo es posible determinar la variación del ensanchamiento en todos los puntos del espacio recíproco calculando los coeficientes de Fourier de un modelo en particular. El método de Warren-Averbach se basa en la consideración de celdas a lo largo de columnas perpendiculares a los planos que reflejan. Si estas celdas sufren algún desplazamiento cuyo comportamiento puede ser descrito por una distribución Gaussiana, tal que el desplazamiento cuadrático medio pueda ser descrito por $\langle Zn^2 \rangle$ entonces, la contribución de la deformación en el coeficiente de Fourier está dado por

$$S_n = e^{(-2\pi^2 l^2 \langle Zn^2 \rangle)} \quad (2.4)$$

El término correspondiente al tamaño del cristalito P_n , consiste en la razón entre el número de celdas n -espaciadas del número total de celdas, y por tanto, para un cristal cuya longitud en esta dirección sea N_3 , este coeficiente estaría dado por

$$P_n = (N_3 - n)/N_3 \quad (2.5)$$

Por lo tanto, el coeficiente A_n debido tanto al tamaño de cristalito como a las deformaciones internas es

$$A_n = (1 - n/N_3) e^{(-2\pi^2 l^2 \langle Zn^2 \rangle)} \quad (2.6)$$

De las ecuaciones anteriormente descritas para el modelo Warren-Averbach, es importante resaltar dos aspectos importantes:

2.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X17

1. A medida que el orden de difracción tiende a cero ($l \rightarrow 0$), la contribución se acerca a cero, lo cual establece un ensanchamiento únicamente por tamaño de cristalito.
2. Debido a que P_n es independiente del orden de difracción, a medida que aumenta l , la diferencia de variación entre P_n y S_n es más notoria, lo cual implica una mayor diferenciación de las dos contribuciones mejorando la cuantificación de tamaños y deformaciones. Estos aspectos son consistentes con el tratamiento de Williamson y Hall descrito en la sección anterior.

A continuación se presenta las principales ventajas y desventajas que presenta el método de Fourier.

- Este método es incapaz de eliminar efectos de orientación preferencial (textura) y de superposición de picos, lo que genera errores en los datos calculados [10].
- Típicamente, sólo algunos picos del patrón pueden ser analizados.
- El mal cálculo del *background* afecta los valores para los coeficientes de Fourier.
- Existen problemas en casos donde las colas de los picos no son modeladas correctamente.
- Tiene el mismo problema con el promedio para las deformaciones internas descrito para el modelo Williamson-Hall, ya que no considera una distribución.

Dentro de las ventajas de este método de análisis se encuentran entre otras, la generación de una distribución de tamaños de cristalito, la separación de una manera más precisa los efectos de la muestra y el instrumento, y la disminución de errores debido a que no asume formas arbitrarias para la descripción del pico de difracción [11].

2.1.3. Método Doble Voigt

El método de doble Voigt asume que el perfil de difracción tiene una forma de una función Voigtiana, la cual posee una contribución de los perfiles tanto gaussianos como lorentzianos. Al determinar cada una de estas

contribuciones para cada uno de los picos de difracción, se realizan curvas Williamson-Hall simultaneamente tanto para los ensanchamientos de Gauss como los de Lorentz y el resultado para de cada uno de estos procedimientos resultará en 4 contribuciones tanto por tamaño de cristalito como microdeformación para cada uno de los perfiles analíticos. De esta forma por medio de la función 7, se unen los perfiles gaussianos y lorentzianos de tamaño de cristalito por una lado y microdeformación por el otro, y se obtienen los ensanchamientos totales para el tamaño y la deformación. Tomando la ecuación de Scherrer [1] y la ecuación de Stokes [4] se pueden calcular los valores de los parámetro microestructurales totales determinados por una función que se ajusta de mejor manera al perfil experimental. Este método es ampliamente descrito en [87].

$$\beta_{total} = \beta_G \frac{e^{-k^2}}{1 - \text{erf}(k)} \quad (2.7)$$

$$\text{donde } k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi}\beta_G}$$

2.1.4. Método de Rietveld

El método de Rietveld es sin duda, el método de más uso para resolver la estructura de un material a partir de patrón de difracción. Este método establece que la distribución de intensidad en un ángulo 2θ puede ser calculado de la siguiente forma [12, 13].

$$I(2\theta_i) = s \sum_{hkl} L_{\theta_{hkl}} P_{\theta_{hkl}} m_{hkl} |F_{hkl}|^2 PO_{hkl} \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) + I_{bg}(2\theta_i) \quad (2.8)$$

En esta ecuación s corresponde a el factor de escala, PO_{hkl} es la función de orientación preferencial, $\Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ es la función del perfil de difracción, $I_{bg}(2\theta_i)$ es la intensidad del backgorund en el i -ésimo punto del patrón, $|F_{hkl}|^2$ es el factor de estructura y $L_{\theta_{hkl}}$, $P_{\theta_{hkl}}$ y m_{hkl} son los factores de Lorentz, de polarización y de multiplicidad respectivamente. En este método los refinamientos son llevados a cabo por la minimización de mínimos cuadrados del residuo

2.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X19

$$S = \sum_i w_i (I_{\text{exp}}(2\theta_i) - I_{\text{calc}}(2\theta_i))^2 \quad (2.9)$$

donde I_{exp} y I_{calc} corresponden a las distribuciones de intensidad medida experimentalmente y calculada por el modelo respectivamente.

donde w_i consiste en un peso estadístico determinado experimentalmente generalmente calculado como $w_i = 1/I_{\text{exp}}(2\theta_i)$. Los parámetros a refinar incluyen: coordenadas atómicas, factores de temperatura, ocupancias para cada átomo en la celda unidad, parámetros de red, factores de escala y factores de orientación preferencial. En la parte de análisis microestructural por medio del método de Rietveld, el ensanchamiento del pico de difracción es analizado como una contribución de la microdeformación y el tamaño de los dominios cristalinos. Con el fin de llevar esto a cabo, el perfil observado es ajustado por medio de una combinación de funciones Gaussianas y Lorentzianas (funciones Voigt) siendo el más utilizado en estos momentos, el modelo 'Voigtiano' de Thomson, Cox & Hastings (TCH) (1987).

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + P/\cos^2 \theta \quad (2.10)$$

$$\Gamma_L = X/\cos \theta + Y \tan \theta + Z \quad (2.11)$$

Γ , en este caso corresponde al *FWHM* del perfil de difracción, U , V , W , X , Y y Z son parámetros de refinamiento y L y G representan si el perfil es Lorentziano o Gaussiano respectivamente. La ecuación para Γ_G^2 está basada en la teoría de Caglioti [14], la cual modela las formas de las líneas de difracción de neutrones en términos de funciones de transmisión del colimador y el monocromador en aproximación de gaussianas. El último término de esta ecuación ($P/\cos^2 \theta$) fue adicionado por Young & Desai (1989) y describe la contribución Gaussiana al ensanchamiento por tamaño de dominio descrito por Scherrer. Γ_L corresponde a la contribución Lorentziana de los perfiles de difracción; ésta incluye factores de tamaño X y deformación Y . Z es una constante que en la mayoría de los programas de refinamiento Rietveld es asumida como cero. El término que varía con $\tan \theta$ corresponde a la definición de microdeformación descrito en 2,1,1. En este orden de ideas,

únicamente los parámetros X , P , Y y U pueden ser refinados para extraer con éxito información microestructural del material, teniendo la contribución del comportamiento de los perfiles debido a factores del equipo.

2.1.5. Modelamiento del patrón a partir de la microestructura

En los últimos años, nuevos métodos, para el análisis microestructural, alternos a los anteriormente citados han sido desarrollados. Estos métodos tienen cierta similitud con el método de Rietveld, ya que consideran la mayor parte del patrón (la mayor cantidad de reflexiones) y generan un patrón teórico mediante modelos con base en parámetros de tamaño y deformación. Estos métodos son denominados 'modelamiento del patrón completo'. En analogía con el método de Rietveld para el análisis estructural (posiciones atómicas, cantidad de fases, estructura cristalográfica, parámetros de red, etc.), el modelamiento del patrón completo emplea esta misma estrategia para elucidar las características de la microestructura de los materiales. A continuación, se presentan las consideraciones teóricas para la implementación del modelo, basándose particularmente en el desarrollo realizado por los profesores Matteo Leoni y Paolo Scardi [15, 16, 17, 18, 19, 20].

Teniendo en cuenta el concepto de difracción de Ewald [21], se puede establecer que la señal de difracción puede ser descrita como la integral de las intensidades difractadas en el espacio recíproco. Por lo tanto, la distribución de intensidad $I(d^*)$ en términos de las transformadas de Fourier de las contribuciones al perfil de difracción está descrita por una expresión de la forma

$$I(d^*) = k(d^*) \int C(L)^{2\pi i L \cdot d_{hkl}^*} dL \quad (2.12)$$

donde d^* corresponde al vector de difracción en el espacio recíproco y $k(d^*)$ incluye términos geométricos y estructurales tales como Polarización de Lorentz, factor de estructura, absorción, extinción, entre otros.

Existe una ventaja en usar el formalismo de las transformadas de Fourier para esta descripción, ya que las integrales de convolución necesarias para obtener la contribución total al perfil, pueden ser descritas como un multiplicación de las transformadas de Fourier de las contribuciones independientes.

2.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X21

Debido a que el material de análisis puede tener defectos, es necesario considerar la señal del patrón formadas por una familia de planos hkl para un perfil en especial en función de sus componentes de cada combinación hkl , ya que desde un punto de vista más general, el perfil de difracción de cada subcomponente puede tener diferentes ensanchamientos, formas y puede encontrarse desplazado de la posición con respecto a las otras componentes. Por lo tanto teniendo en cuenta la ecuación (anterior), el perfil definido por una de las componentes (hkl) del total $\{hkl\}$ está dado por

$$I_{hkl}(s_{hkl}) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{hkl}(L) e^{2\pi i L \cdot s_{hkl}} dL \quad (2.13)$$

Donde $s_{hkl} = d^* - (d_{hkl}^* + \delta_{hkl})$ corresponde a la distancia, en el espacio recíproco, del centroide del pico para una componente hkl determinada, y δ_{hkl} a la variación del punto con respecto al correspondiente en ausencia de defectos. w_{hkl} es un valor que indica la contribución en peso de cada componente al perfil total. Teniendo en cuenta estas definiciones anteriores, podemos establecer que el perfil de difracción para una familia de planos está descrito por

$$I_{\{hkl\}}(d^*, d_{\{hkl\}}^*) = k(d^*) \sum_{hkl} w_{hkl} I_{hkl}(s_{hkl}) \quad (2.14)$$

Debido a que $C_{hkl}(L)$ representa la convolución de las contribuciones de la muestra (tamaño y distorsiones de la red) y del instrumento y teniendo en cuenta que para describir cada una de estas contribuciones se deben utilizar modelos adecuados para su representación, se puede expresar $C(L)$ en función de cuatro transformadas de Fourier independientes producidas por cada contribución.

$$C_{hkl}(L) = T^{IP}(L) A_{hkl}^S(L) \langle e^{2\pi i \cdot \psi_{hkl}(L)} \rangle \langle e^{2\pi i \varphi_{hkl}(L)} \rangle \quad (2.15)$$

donde T^{IP} y $A_{hkl}^S(L)$ corresponden a las transformadas de Fourier de las contribuciones del instrumento y tamaño de dominio mientras que los términos en corchetes representan factores de fase promedio relacionados con deformaciones(ψ), y fallas(φ).

A continuación, se presentan los principales aspectos de cada una de estas contribuciones.

Tamaño y forma de cristalito

Para la aplicación de la ecuación de Scherrer una de las consideraciones previas consiste en que el marco de referencia del cristal y el del laboratorio (C_3 y L_3 , respectivamente) deben coincidir, lo cual deja de lado la posibilidad de asumir anisotropías en el tamaño de los dominios. Con el fin de solucionar este problema, Bertaut [22] propuso una aproximación alterna para la descripción de tamaño y forma de cristalito. De acuerdo con la descripción de Bertaut, un pico de difracción en la posición d es causado por la dispersión de todas las columnas de celdas a lo largo del vector de dispersión, tal que la ley de Bragg se cumpla. Si L' denota la altura de una de las columnas entonces es la distribución de alturas de columnas ($\rho(L)$) lo que se está representado en el patrón de difracción [23]. Para considerar el ensanchamiento por tamaño, Bertaut [22] propuso una interpretación asumiendo algunos aspectos acerca de las distribuciones de tamaño y forma de cristalito. Esto puede ser llevado a cabo introduciendo el concepto de longitud de columna, el cual considera que los dominios en un policristal pueden ser representados por columnas de celdas unidad a lo largo de la dirección de dispersión. Por tanto, el ensanchamiento debido al tamaño del dominio puede ser considerado en términos de la distribución de longitudes de columna. En esta descripción se consideran cristales con simetría cúbica y formas convexas como esferas, cubos, octaedros y tetraedros, para los cuales su volumen puede ser determinado en términos de un solo parámetro de longitud D . La intensidad difractada por un cristal en ausencia de otros aspectos para el ensanchamiento está dado por

$$I_c(d^*, D) = k(d^*) \int_0^{D'(hkl)} A_c^S(L, D) e^{2\pi i L d_{hkl}^*} dL \quad (2.16)$$

donde $A_c^S(L, D)$ corresponde a la transformada de Fourier del perfil de difracción para el cristalito c y $D'(hkl)$ es el máximo tamaño de Fourier posible, el cual, para las formas de los cristalitos consideradas en este trabajo convenientemente puede ser definido como

$$D'(hkl) = D/K_c(hkl) \quad (2.17)$$

2.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR MEDIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X23

Donde $K_c(hkl)$ depende de la forma del cristalito y de la dirección de la red.

Se pueden calcular expresiones para $A_c^S(L, D)$ para cualquier forma del cristal de acuerdo al trabajo de Wilson y Stokes [24]. En este trabajo serán consideradas ciertas formas específicas para los cristales tales como esferas y poliedros (que pueden ser descritos por un solo parámetro de longitud) cuya transformada de Fourier corresponde a una función cúbica de L/D

$$A_c^S(L, D) = \sum_{n=0}^3 H_n^c(L/D)^n \quad (2.18)$$

Tanto los valores de $K_c(hkl)$ como los tres valores de H ya han sido calculados para diferentes formas de cristales y pueden ser tomados de la tabla encontrada en [15]. Estos coeficientes definidos para este polinomio que describe $A_c^S(L, D)$ son usados para relacionar la longitud que describe el volumen del dominio y las longitudes de columna de área ($\langle L \rangle_s$) y volumen ($\langle L \rangle_v$) de Bertaut.

Distribución de tamaño

Para determinar la distribución de los tamaños de los dominios cristalinos, es necesario contar con una función de dispersión adecuada. En principio, cualquier distribución puede ser usada, pero una de las grandes limitaciones esta con la cantidad de parámetros de refinamiento de la función. El profesor Scardi y el profesor Leoni [15], describen tres funciones comunes cuyo comportamiento es ampliamente consistente con los datos experimentales. Estas distribuciones son la Lognormal (g_l), gamma (g_g) y la distribución de York propuesta para fenómenos de crecimiento normal (g_y). En este trabajo únicamente trataremos con la distribución Lognormal (g_l), teniendo en cuenta que es una de las más usadas y que posee una gran consistencia con datos obtenidos experimentalmente [25, 26, 27, 28].

Esta distribución esta dada por la siguiente expresión con su correspondiente momento de orden n

$$g_l(D) = \frac{1}{D\sigma_l\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln D - \mu_l)^2}{2\sigma_l^2}} \quad (2.19)$$

$$M_{l,n} = e^{n\mu_1 + \frac{n^2}{2}\sigma_l^2} \quad (2.20)$$

Si la muestra es un sistema polidisperso de cristalitos con forma c descritos por una distribución de parámetros de longitud $g_l(D)$, la intensidad dispersada es

$$I(d^*) = k(d^*) \frac{\int_0^\infty I_c(d^*, D) g_l(D) V_c(D) dD}{\int_0^\infty g_l(D) V_c(D) dD} \quad (2.21)$$

Reemplazando la ecuación (15) en la ecuación (20) se puede obtener la siguiente expresión para la distribución de intensidad

$$I(d^*) = k(d^*) \int_0^\infty A^S(L) e^{2\pi i L d_{hkl}} dL \quad (2.22)$$

donde,

$$A^S(L) = \frac{1}{[M_3]} \int_{LK}^\infty A_c^S(L, D) g_l(D) D^3 dD \quad (2.23)$$

Resolviendo esta integral y usando la ecuación (17), se obtiene la siguiente transformada de Fourier para la distribución Lognormal

$$A_l^S(L) = \sum_{n=0}^3 \text{Erfc} \left[\frac{\ln(L \cdot K_c) - \mu_l - (3-n)\sigma_l^2}{\sqrt{2}\sigma_l} \right] \quad (2.24)$$

Es importante resaltar que los parámetros de refinamiento para esta distribución son los valores para σ_l y μ_l , los cuales son utilizados para determinar el comportamiento de la distribución de tamaños de cristalito (ec. 18), el cual sí constituye una característica de la muestra que tiene un significado físico [15].

Distorsiones de la red

El término promedio de deformación puede ser descrito como la suma de un número real y uno imaginario ($A_{\{hkl\}}^D(L)$ y $B_{\{hkl\}}^D(L)$ respectivamente

$$\langle e^{2\pi i \psi(Ld_{\{hkl\}}^*, \varepsilon_{hkl}(L))} \rangle = \langle \cos[2\pi Ld_{\{hkl\}}^* \varepsilon_{hkl}(L)] \rangle + i \langle \sin[2\pi Ld_{\{hkl\}}^* \varepsilon_{hkl}(L)] \rangle \quad (2.25)$$

$$\langle e^{2\pi i \psi(Ld_{\{hkl\}}^*, \varepsilon_{hkl}(L))} \rangle = A_{\{hkl\}}^D(L) + iB_{\{hkl\}}^D(L) \quad (2.26)$$

donde $\varepsilon_{hkl}(L)$ es la distorsión de la red en una distancia de coherencia L . Esta distorsión depende de la fuente que la genera, lo que influye en el cálculo de la deformación promedio $\langle \varepsilon_{hkl}(L) \rangle$.

Se han reportado diferentes tipos de expresiones para esta deformación por varios autores, incluyendo dislocaciones [29, 30], inclusiones en una matrix cristalina [31], relajación de superficies [32, 33]. En el caso de las dislocaciones, las contribuciones al ensanchamiento de los picos de difracción dependen de la orientación de la línea de dislocación, del vector de Burger, del vector de difracción y de la anisotropía elástica del material [15].

Para el cálculo del coeficiente de Fourier de las distorsiones en la red, se empleará la teoría de Wilkens para la descripción de los arreglos de dislocaciones presentes en el material; esto debido a que esta teoría ha sido comprobada con éxito experimentalmente [15, 30]. Se puede escribir la parte real del término promedio de fase de las distorsiones de la red de la siguiente forma

$$A_{\{hkl\}}^D(L) = e^{\left[-\frac{1}{2}\pi b^2 \overline{C}_{\{hkl\}} \rho d_{\{hkl\}}^* L^2 f\left(\frac{L}{R_e'}\right)\right]} \quad (2.27)$$

donde b es el vector de Burgers (vector cuya magnitud y dirección representan la distorsión de una dislocación en una red cristalina), $\overline{C}_{\{hkl\}}$ es el factor de contraste promedio, ρ es la densidad de dislocaciones y R_e' es la distancia relacionada con el radio de corte de la dislocación [15, 16, 34].

La función $f\left(\frac{L}{R_e'}\right)$ está dada por Wilkens en términos de $f^*(\eta)$, de la siguiente forma

$$f\left(\frac{L}{R'_e}\right) = f^*(\eta) \cong \begin{cases} -\ln \eta + \frac{7}{4} - \ln 2 + \frac{\eta^2}{6} - \frac{32\eta^3}{225\pi}; \eta \leq 1 \\ \frac{256}{45\pi\eta} - \left(\frac{11}{24} + \frac{\ln 2\eta}{4}\right)\eta^{-2}; \eta > 1 \end{cases} \quad (2.28)$$

con la siguiente definición para η

$$\eta = \frac{1}{2}e^{-1/4}\frac{L}{R'_e} \cong 0,3894\frac{L}{R'_e} \quad (2.29)$$

Para tomar la contribución de la anisotropía de las dislocaciones (distorsiones en general) con respecto al ensanchamiento de los picos de difracción debe utilizarse el concepto de factor de contraste de dislocaciones $C_{\{hkl\}}$. Con el fin de simplificar la distribución de dislocaciones en el material de estudio, se asume que la población de estas distorsiones en los cristales es homogénea con el fin de obtener un promedio válido para el factor de contraste $\overline{C}_{\{hkl\}}$. Para materiales cúbicos, existe una relación entre este valor del factor de contraste y los índices de miller, donde la anisotropía puede ser expresada por una dependencia lineal con el parámetro de orientación H [15]

$$\overline{C}_{\{hkl\}} = (A + B \cdot H) = A + B \cdot \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (2.30)$$

A y B pueden ser calculados de las constantes elásticas del material (c_{ij}).

A continuación se presenta un resumen de los métodos anteriormente descritos:

2.2. Esfuerzos residuales

Los esfuerzos residuales se definen como una tensión remanente en un material después de la manufactura o procesamiento en ausencia de cualquier fuerza externa o gradientes térmicos [55]. Estas tensiones pueden ser generadas por medios químicos, mecánicos o térmicos ya sea independientemente o en combinación de estos y están clasificados como [36, 37]:

- Tipo I: Macro-esfuerzos, los cuales se generan en un sólido determinado en una escala mucho mayor que la del tamaño de grano del material y se consideran homogéneos en este rango de tamaño.

Método	Características e información a extraer
Doble Voigt	Método de separación de ensanchamiento por tamaño de cristalito y microdeformaciones asumiendo un perfil voigtiano. De este método se puede calcular el tamaño de cristalito y la microdeformación promedio.
Williamson-Hall	Método de separación de ensanchamiento por tamaño de cristalito y microdeformaciones asumiendo un perfil Lorentziano o gaussiano. Si los perfiles ajustan bien a alguna de estas funciones analíticas el resultado puede ser valores confiables de tamaño de cristalito y microdeformación, aunque generalmente esto no sucede. Este método es ampliamente utilizado para determinar la existencia de anisotropía en la deformación o tamaño de cristalito.
Método de Rietveld	Este método incluye la contribución de tamaño de cristalito y microdeformación en la función de resolución instrumental, donde los parámetros asociados a estos son refinado en conjunto con el modelo estructural. Existen parámetros adicionales para determinar una contribución de anisotropía en la microestructura asumiendo funciones de distribución espacial de estos parámetros con forma elipsoidal. Esto es descrito por Stephens en [88].
Modelamiento del patrón de difracción en términos de la microestructura	En este procedimiento se calculan parámetros con un sentido físico más directo con la realidad teniendo en cuenta una distribución arbitraria para los tamaños de cristalito y una densidad de dislocaciones asociada a la microdeformación. En este procedimiento los parámetros de refinamiento son la varianza y la media para la distribución de tamaños y densidad de dislocaciones para la microdeformación.

Tabla 2.1: *Métodos utilizados para la caracterización microestructural*

- Tipo II: Micro-esfuerzos, los cuales son homogéneos y cubren un rango en la escala de tamaño de un grano individual.
- Tipo III: Micro-esfuerzos no homogéneos, que son aquellos que existen en el interior de un grano, esencialmente por la presencia de dislocaciones y otros defectos cristalinos.

Para el caso de sistemas de películas delgadas, se consideran dos contribuciones generales a la magnitud total del esfuerzo residual, las cuales son los factores extrínsecos, también llamados esfuerzos residuales extrínsecos y los factores intrínsecos o llamados esfuerzos residuales intrínsecos. Los componentes intrínsecos son aquellos esfuerzos asociados a procesos de crecimiento del recubrimiento durante la deposición y a la variación generada en el parámetro de red en la interface del sistema (material depositado y material a recubrir). Por otro lado, los esfuerzos extrínsecos son resultado de influencias externas después de la deposición o a la naturaleza térmica de los componentes del sistema, como la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película, cambios en la temperatura y la aplicación-remoción de cargas mecánicas [38, 39].

Es un hecho que los esfuerzos residuales pueden tener consecuencias tanto favorables como desfavorables en el desempeño de los materiales, componentes o estructuras bajo ciertas condiciones o aplicaciones de campo [40]. Estas consecuencias son analizadas teniendo en consideración si el esfuerzo residual es tensil o compresivo, ya que se ha encontrado que los esfuerzos compresivos en los recubrimientos incrementan la resistencia a la falla por fatiga. Sin embargo, si estos esfuerzos son muy elevados se dará una separación entre el recubrimiento y el sustrato o espalación al interior del sistema. Generalmente, si el esfuerzo es tensil y supera el límite elástico del recubrimiento, entonces esto causará agrietamiento perpendicular a la dirección del esfuerzo. Por otro lado, los esfuerzos residuales tienen una gran influencia en las propiedades mecánicas y físicas del recubrimiento, particularmente, en la resistividad eléctrica, reflectancia óptica, fatiga, corrosión, entre otras [37]. Debido a la fuerte dependencia de la generación y naturaleza del esfuerzo residual en el proceso de deposición, se han llevado a cabo diversos estudios con el fin de analizar la evolución de los esfuerzos en varias etapas de la deposición, teniendo en cuenta varios parámetros y la técnica de deposición [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48].

2.2.1. Medición de esfuerzos residuales por medio de difracción de Rayos X

Existen muchas técnicas para la determinación de los esfuerzos residuales en los materiales. Estos pueden ser de tipo destructivo o no-destructivo, dependiendo del proceso utilizado y del rango o escala de longitud de la cual se requiera extraer la información. Estos esfuerzos no pueden ser medidos de manera directa y por ende se deben analizar cantidades físicas, de las cuales el esfuerzo residual que la causa pueda ser derivado. Al momento de realizar la medición, se deben tener en cuenta varios factores, y estos son [49]:

- El principio físico es aplicable al tipo de material a ser analizado.
- La información requerida para realizar el cálculo o determinar el valor del esfuerzo.
- Determinación de una componente única de esfuerzo (una dirección) o una combinación de varias.
- El esfuerzo es micro-esfuerzo o macro-esfuerzo.
- Rango de penetración. Región (profundidad) de la cual se quiere extraer información.
- Exactitud en la medición.
- Condiciones superficiales.
- Volumen mínimo posible para una buena medición.
- Posibilidad de obtener gradientes.
- Tiempo de medidas.
- Costo de la medida.
- Condiciones ambientales requeridas.

Las diferentes técnicas para la medición de esfuerzos residuales pueden ser de tipo mecánico, dispersivo (difracción), ultrasónico y micromagnético. Esta clasificación se puede observar de mejor manera en el libro de V. Hauk (1997) pp 13-14 [49].

El concepto básico del análisis de esfuerzos por difracción de rayos X puede ser representado en la figura 2.1 a. La muestra a ser analizada consiste en un material policristalino sujeto a un esfuerzo residual de tipo compresivo paralelo a su superficie. Debido a la presencia del esfuerzo, el espaciamiento de red de los planos hkl en un cristalito depende de la orientación de este cristalito en el espécimen con respecto su marco de referencia. El análisis de difracción de rayos X permite realizar medidas de la deformación (elástica) de la red dependiente de la dirección.

$$\lambda = 2d^{hkl} \sin \theta^{hkl} \quad (2.31)$$

La ley de Bragg (ecuación 30) relaciona el espaciamiento d^{hkl} de los planos cuyos índices de miller son hkl , con el ángulo de difracción $2\theta^{hkl}$ y la longitud de onda λ . Usualmente este ángulo $2\theta^{hkl}$, el cual es un valor fijo para una reflexión o línea de difracción, se obtiene de la posición del máximo o el centroide de la línea de difracción hkl . Por lo tanto, es posible calcular la deformación elástica de los planos (hkl) con la ecuación 31,

$$\varepsilon^{hkl} = \frac{d^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} \quad (2.32)$$

donde d_0^{hkl} es el espaciamiento de la red de los planos hkl libre de deformaciones. La dirección de la medida de deformación, que es la misma del vector de difracción, se identifica usualmente por los ángulos φ y ψ , donde ψ es el ángulo de inclinación de la normal de la superficie del espécimen con respecto al vector de difracción y φ denota la rotación del espécimen alrededor de la normal de la superficie del espécimen (ver Figura 2.1b).

Una línea de difracción contiene información únicamente de la deformación elástica de los cristalitos cuyos planos hkl se encuentran orientados perpendicular al vector de difracción y por lo tanto, únicamente un subgrupo de cristalitos del espécimen policristalino es analizado en una medición de deformación de la red.

Se debe tener en cuenta para este tipo de medida que la deformación obtenida por difracción de rayos X no es igual a la deformación mecánica en la misma dirección, ya que la deformación mecánica es un promedio sobre todos los cristalitos en la muestra, mientras que la deformación por difracción representa solo a un subgrupo de cristalitos. Esto es de gran importancia para

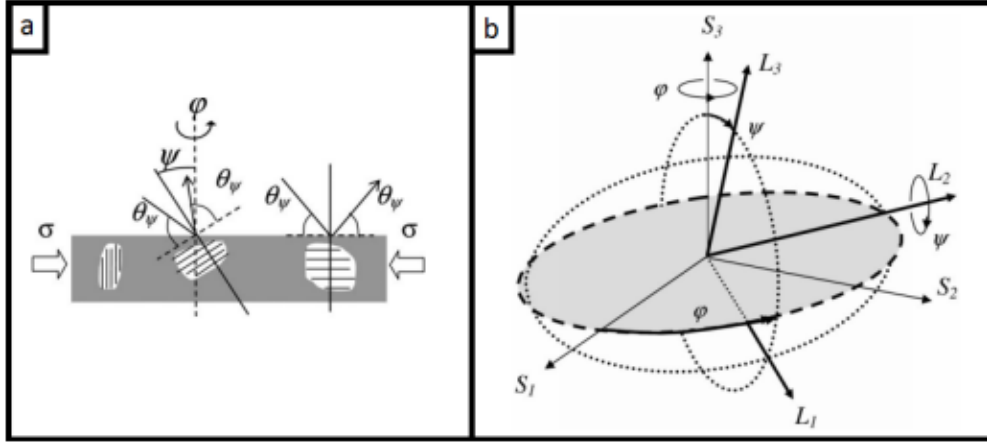


Figura 2.1: Esquema del principio del análisis de esfuerzos residuales por medio de difracción de rayos X. a. Concepto del análisis por difracción de rayos X. b. Definición y relación entre los marcos de referencia del laboratorio y del espécimen. Gráficas tomadas de la referencia [16].

el análisis y se han establecido métodos para relacionar estas dos cantidades por medio de ecuaciones, variables tensoriales y transformaciones entre los tres marcos de referencia considerados en el análisis [50]:

- Marco de referencia del espécimen o muestra: Generalmente llamado SISTEMA S (por la palabra *Specimen* o *Sample*). Este sistema de coordenadas se encuentra fijo a la geometría de la muestra. El eje S_3 es perpendicular a la superficie del espécimen y S_1 y S_2 están en el plano de la superficie.
- Marco de referencia del laboratorio o sistema de medida: Generalmente llamado SISTEMA L (por la palabra *Laboratory*). Este sistema coordenado se encuentra directamente relacionado con la medida. La medida es realizada a lo largo del eje L_3 . Para las medidas de difracción, esta es la dirección del vector de difracción.
- Marco de referencia del cristalito: Generalmente llamado SISTEMA C (por la palabra *Crystal*). Para sistemas cúbicos, los ejes de este sistema se encuentran a lo largo de los ejes a, b, c de la red cristalina.

Teniendo en cuenta que el esfuerzo y la deformación son ambas cantidades tensoriales, cada uno de estos se representa en cada uno de los sistemas de coordenadas antes descritos. Para cada cristalito, los tensores esfuerzo y deformación en el sistema de coordenadas del espécimen cumplen con la ley de Hooke

$$\varepsilon_{ij}^S = s_{ijkl}^S \sigma_{kl}^S = a_{im}^{SC} a_{jn}^{SC} a_{ko}^{SC} a_{lp}^{SC} s_{mnop}^C \sigma_{kl}^S \quad (2.33)$$

ε se refiere al tensor deformación, en este caso en el sistema S, σ se refiere al tensor esfuerzo, también dado en el sistema S y el tensor s hace referencia al inverso de la rigidez, que está expresado como una transformación por los cosenos directores a del sistema C al S. De la ecuación 32, se puede ver que la deformación y el esfuerzo son tensores de grado 2 cuyos subíndices van de uno a tres, y cuyas componentes definen cualquier esfuerzo existente en el espacio; mientras el tensor a es de grado 4, por lo cual tiene 81 componentes. El número de elementos independientes, tanto por cuestiones de simetría como de conservación de la energía, y teniendo en cuenta el tipo de cristal considerado, se puede reducir considerablemente [49].

El tensor s de un cristalito en el sistema de coordenadas del espécimen (s^S) depende de la orientación del cristalito en el espécimen y es calculado a partir del tensor s en el sistema de coordenadas del cristalito (s^C) usando los cosenos directores $a_i j^{SC}$ [51].

Para la aplicación práctica del análisis de esfuerzos por medio de difracción de rayos X, los elementos del tensor s^C , en el marco de referencia del cristalito y generalmente llamados constantes elásticas del cristalito deben ser conocidos. Esto es con el fin de relacionar la información medida por medio de difracción de rayos X con el estado de esfuerzo del recubrimiento por medio de modelos de interacción de granos [51].

2.2.2. Medición de esfuerzos residuales en películas delgadas

Existe una limitación con respecto a la medición convencional de esfuerzos residuales por medio de difracción de rayos X cuando el material a analizar es

una película delgada. Debido a la variación de ψ en el proceso de medición, esto puede llevar a que el ángulo de incidencia de los rayos X en el marco de referencia de la muestra (θ) sea elevado en algunos casos. Debido a esto, el rango de penetración del haz será alto y por lo tanto la mayor cantidad de información analizada sería del sustrato, llegando al punto de no obtener señal alguna de la película si ésta tiene un espesor bajo. Para resolver este problema, se siguen tres estrategias principales de medición de esfuerzos, de tal modo que el ángulo de incidencia (α) del haz no varíe durante la medida. Estas estrategias son

- Rotación de la muestra con respecto al eje formado por la intersección del plano de difracción y el plano horizontal del marco de referencia del laboratorio.
- Análisis de varios perfiles de difracción resultantes de la incidencia de varias longitudes de onda.
- Análisis de varios planos de difracción y cristalitos del material como resultado de un análisis de difracción de rayos X de incidencia rasante.

Este último método fue el seleccionado para la medición de esfuerzos residuales de las películas en este trabajo. Para esto, se realizaron medidas de difracción de incidencia rasante y se colectaron los perfiles de diferentes orientaciones del material. Debido a que estos planos entran en condición de Bragg a ángulo diferentes entonces cada una de estas reflexiones es debida a diferentes grupos de cristalitos, cuyas orientaciones varían con respecto al marco de referencia del laboratorio, por lo cual se conserva el principio de medición de esfuerzos residuales por medio de difracción de rayos X. Para establecer relación con la medida convencional, en la medición por incidencia rasante el ángulo ψ puede ser calculado en función del ángulo de incidencia α y el ángulo de Bragg θ mediante la siguiente expresión

$$\psi = \theta - \alpha \quad (2.34)$$

Teniendo en cuenta, al igual que la medición convencional, un estado de esfuerzos biaxial para las películas, la relación entre la posición del pico, que en últimas provee el valor del parámetro de red del material a y el esfuerzo residual σ es [73, 74]

$$a = a_0 \left[\sigma \left(\frac{1}{2} S_2^{hkl} \sin^2 \psi + 2 S_1^{hkl} \right) + 1 \right] \quad (2.35)$$

donde a_0 es el parámetro de red libre de esfuerzos y S_2^{hkl} y S_1^{hkl} son las constantes elásticas de difracción del material.

Este estado de esfuerzos biaxial ha sido ampliamente utilizado en el caso de películas delgadas, debido a que en sustratos planos, por diferencias en la expansión térmica película-sustrato (esfuerzo extrínseco) se generan este tipo de esfuerzo [80].

Las constantes elásticas de difracción describen la respuesta de los planos hkl de la red (que contribuyen a la señal del patrón) a la deformación en un material que se encuentre en un estado de tensión. Es por esto que estas tendrán una dependencia de la orientación hkl considerada y las constantes elásticas del cristal [49]. Existen varios modelos con los cuales se pueden encontrar estas constantes en función de las constantes elásticas del cristal. Estos modelos son conocidos como los modelos de interacción de granos, mediante los cuales se generan restricciones sobre las componentes de los tensores de deformación y esfuerzo con el fin de describir la interacción de un cristalito con sus vecinos. Dentro de éstos se pueden clasificar los modelos macroscópicamente isotrópicos y anisotrópicos. En el grupo de los isotrópicos se encuentran los modelos de Voigt [81], Reuss [82] y Neerfeld-Hill [83, 84]. Con estos modelos se pueden calcular de manera sencilla las constantes elásticas de difracción desde el sistema de referencia del cristal C con las cuales se puede determinar el esfuerzo residual con la ecuación (34).

A continuación se describen los modelos de interacción de granos isotrópicos.

■ Modelo de Voigt

Para la descripción de la interacción entre los cristalitos en materiales, Voigt asume que en cada punto coordinado fijo en el espécimen, las componentes del tensor de deformación son iguales en todos los cristalitos. En estas condiciones, los valores de las constantes elásticas de difracción son iguales a los valores de las constantes mecánicas del material. Estas constantes mecánicas describen macroscópicamente las

propiedades elásticas del material, lo cual es necesario para determinar un valor real de esfuerzo residual. Las constantes elásticas para el modelo de Voigt pueden ser calculadas directamente de las constantes elásticas del cristal (marco de referencia C) de acuerdo a las siguientes ecuaciones [50, 73]

$$\begin{aligned} S_1^{hkl} = S_1^m &= \frac{(s_{11}^C - s_{12}^C - 2s_{44}^C) + 10s_{12}^C s_{44}^C}{3s_{11}^C - 3s_{12}^C + 4s_{44}^C} \\ \frac{1}{2}S_2^{hkl} = \frac{1}{2}S_2^m &= \frac{10s_{44}^C(s_{11}^C - s_{12}^C)}{3s_{11}^C - 3s_{12}^C + 4s_{44}^C} \end{aligned} \quad (2.36)$$

■ Modelo de Reuss

La suposición en el modelo de interacción de granos de Reuss consiste en la homogeneidad de los valores de las componentes del tensor de esfuerzo a través del material analizado. Las constantes elásticas mecánicas para el modelo de Reuss en términos de las constantes elásticas del cristal son [50, 73]

$$\begin{aligned} S_1^m &= s_{12}^C + \frac{1}{5}(s_{11}^C - s_{12}^C - 2s_{44}^C) \\ \frac{1}{2}S_2^m &= s_{11}^C - s_{12}^{hkl} - \frac{3}{5}(s_{11}^C - s_{12}^C - 2s_{44}^C) \end{aligned} \quad (2.37)$$

Las constantes elásticas de difracción en este modelo son dependientes de la orientación hkl , de acuerdo a [50, 85]

$$\begin{aligned} S_1^{hkl} &= s_{12}^C + (s_{11}^C - s_{12}^C - 2s_{44}^C)\Gamma \\ \frac{1}{2}S_2^{hkl} &= s_{11}^C - s_{12}^C - (s_{11}^C s_{12}^C - 2s_{44}^C)\Gamma \end{aligned} \quad (2.38)$$

donde

$$\Gamma = \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.39)$$

- Modedlo Neerfeld-Hill

Este modelo es altamente usado en la práctica para la determinación del esfuerzo residual por medio de la técnica de difracción de rayos X. Tanto las constantes elásticas de difracción como las constantes elásticas mecánicas del material para este modelos son calculadas como la media aritmética de los valores de estas constantes obtenidos de los modelos de Voigt y Reuss. Experimentalmente, se ha encontrado que los valores de las constantes elásticas mecánicas para materiales reales, considerados desde una perspectiva macroscópica, se encuentran entre los valores suministrados por los modelos de Voigt y Reuss.

2.3. Material de estudio: nitruro de titanio-circonio

El nitruro de titanio-circonio (TiZrN) es un sistema dentro de los nitruros ternarios, producido generalmente por la inclusión de átomos metálicos de Zr en la red de un nitruro intermetálico como el TiN [53]. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras tipo NaCl (B1). En la literatura se tienen reportes de la síntesis de este material por varias técnicas como sputtering reactivo [54, 55], arco en vacío [56], plateado iónico [57] entre otras. Estructuralmente, la adición de estos átomos en la red hace que el parámetro de red aumente, condicionado a la diferencia de radios atómicos entre los átomo metálicos [58, 59]. R. L. Boxman et al. (2000), reporta recubrimientos de TiZrN con una estructura columnar similar a la de los nitruros binarios TiN y ZrN y con un parámetro de red con un valor intermedio entre los valores para estos el TiN y el ZrN [60]. Los cambios estructurales generan variaciones en propiedades tales como la dureza, la cual tiene una fuerte dependencia de la microestructura y otros factores, como el tamaño de grano y la composición química. Se ha demostrado un incremento en la dureza al incluir átomos de Zr en el TiN [53, 58]. Randhawa et al. estudió películas de $Ti_{1-x}Zr_xN$ obtenidas de blancos con tres estequiometrías $Ti_{0,25}Zr_{0,75}N$, $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$ y $Ti_{0,75}Zr_{0,25}N$ y demostró un superior desempeño para el $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$ como herramental de corte que el TiN [61]. Un estudio de la dureza en función del contenido de Zr en el TiZrN ha sido llevado a cabo, resultando en un máximo de dureza para contenidos relativos de Zr aproximadamente de 0.6 [60]. Por estas razones, el estudio de estos materiales es de gran importancia

para el desarrollo de nuevos compuestos que cumplan con las exigencias y la demanda de las aplicaciones actuales.

2.4. Técnica de producción de los recubrimientos

El arco catódico es una técnica de deposición de recubrimientos en la cual se produce una evaporación térmica en el material a depositar por calentamiento eléctrico [62]. Ésta se encuentra enmarcada dentro de los procesos de deposición física en fase de vapor asistidos por plasma (physical vapor deposition-PVD). El arco catódico es una descarga eléctrica de bajo voltaje y alta corriente, la cual toma lugar entre dos electrodos metálicos (cátodo y ánodo) a baja presión. En este proceso, la evaporación ocurre principalmente en el cátodo debido a una erosión térmica por arco. Ésto se debe a que en el cátodo, por la alta densidad de electrones, la corriente se concentra en un pequeño número de sitios discretos llamados 'spots catódicos', lo cual es una característica fundamental de la descarga por arco. Estos 'spots' tiene un tamaño en el rango de 1 a 10 μm y su tiempo de vida se encuentra entre 10 ns y varios ms [63, 64]; además la densidad de corriente se ha estimado entre 10^6 y $10^8 A/cm^3$ [65]. Un hecho relevante en los procesos catódicos está dado por la alta presión del plasma generada en los spots, que lo obliga a escapar de la superficie del cátodo en forma de pluma. La colección de los spots anódicos o catódicos da lugar a un plasma denso de material del cátodo. También existe una corriente límite inferior para el arco, denominada 'chopping current', por debajo de la cual el spot desaparecerá y cuyo límite superior está determinado por problemas de refrigeración y la posible formación de 'spots anódicos'. Otra característica de suma importancia para la deposición de recubrimientos por arco catódico corresponde a la alta energía iónica direccionada, teniendo en cuenta la velocidad con la cual los iones salen del cátodo en la pluma de plasma y su correspondiente energía, que se encuentra en el rango de 10 a 200 eV dependiendo de la masa del ión [65, 66].

2.4.1. Arco catódico pulsado

Existen dos tipos de deposición por medio de arco catódico, continua y pulsada. El primero se caracteriza por ser el más usado actualmente en la

industria de recubrimientos por arco y entre sus principales características están su alta tasa de deposición y relativo bajo costo. El arco pulsado presenta varias ventajas sobre los sistemas continuos, por lo cual se convierte en un proceso llamativo tanto en la industria como en la investigación.

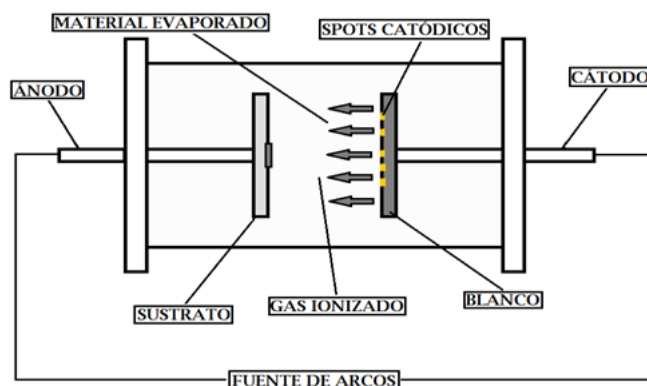


Figura 2.2: Esquema del proceso de deposición de películas delgadas por arco catódico.

Un esquema típico para la deposición de películas delgadas por arco catódico se puede ver en la figura 2.2 (esquema de electrodos y proceso). Allí se puede ver claramente el cátodo y el ánodo separados una distancia determinada, denominada distancia interelectródica, en la cual se encuentra un gas, ya sea puro o mezclado con otro. Básicamente el proceso inicia en el momento en que se ioniza el gas y se hace pasar una elevada corriente a través de él. Como ya se ha mencionado, esta corriente se concentra en los 'spots catódicos' y genera la evaporación del material obteniendo un vapor metálico igualmente ionizado. Al interactuar, las partículas del gas y el vapor metálico y debido a que éstos se encuentran en un estado de excitación (especies reactivas), se generan condiciones altamente favorables para el inicio de reacciones, obteniendo de esta forma los productos o compuestos requeridos. La salida del vapor metálico del cátodo en forma de pluma de plasma debida a los fuertes gradientes de presión, es aprovechada para ubicar el sustrato de manera estratégica, de tal forma que las partículas lleguen a éste con alta energía y se lleve a cabo la deposición [65]. Las reacciones preferiblemente ocurren en la superficie del sustrato, debido a que allí, la conservación de la energía y de momentum se satisface de manera fácil, ya que el cuerpo sólido del sustrato puede disipar cualquier exceso de energía o cantidad de

movimiento y balancearlos para que se cumplan las condiciones energéticas para la reacción. Las colisiones entre dos partículas en algún punto del espacio interelectrónico, rara vez resultan en un enlace químico, aunque la energía de colisión supere la barrera energética de la reacción [67]. Un factor importante de la técnica de arco pulsado es su versatilidad para ser aplicada en diversos campos; esto es debido a que la configuración de arco continuo presenta una desventaja hacia la obtención de películas muy delgadas cuando así es requerido, y por lo cual, el arco pulsado se establece como una técnica bastante versátil tanto en las aplicaciones en la industria de manufactura actual cuyos requerimientos sean de materiales con dimensiones en bulto ($1\ \mu m$) y la nanotecnología [68]. En el proceso de deposición, surge un concepto de gran importancia para la obtención de la microestructura deseada, y que consiste en la energía de condensación de los átomos (adátomos) que llegan al sustrato [69]. Al momento de analizar el crecimiento de películas delgadas, estos procesos se pueden resumir en términos de la movilidad de las partículas que desarrollan un papel en la deposición. El objetivo de alcanzar una mayor movilidad de las partículas puede ser logrado aumentando la energía de los adátomos por procesos como calentamiento del sustrato o acelerando los iones por medio de una polarización [70].

La temperatura del sustrato tiene gran influencia en la microestructura final del material, ya que tiene una fuerte relación con el desplazamiento del equilibrio termodinámico entre las especies reactivas al sustrato en el momento de la deposición [71, 72].

2.5. Nanodureza en recubrimientos

La dureza se define como la resistencia de un material a la deformación plástica producida por otro material más duro denominado indentador. En el caso de los recubrimientos, la dureza tiene una gran importancia, debido a que esta propiedad influye en el comportamiento tribológico del material. Las características que fundamentalmente determinan la dureza son los enlaces interatómico (fuerzas interatómicas) y la microestructura. En cuanto a las fuerzas interatómicas, una alta energía de cohesión, una corta longitud de enlace y un alto grado de enlaces covalentes aumentan la dureza de un material [53, 54].

Desde el punto de vista de la microestructura, las variables anteriormente citadas en la sección de análisis microestructural contribuyen a la dureza del

material.

Existen varios tipos de medidas de dureza en un material [55, 56]:

- **Dureza por rayado:** Se basa en la habilidad de un material a rayar o a ser rayado.
- **Dureza por indentación estática:** Se fundamenta en la penetración gradual de un indentador en el material analizado y se evalúa la huella dejada por este.
- **Dureza por indentación dinámica:** Su funcionamiento esta dado por el rebote de un material de dimensiones estándar, el cual se deja caer desde una altura conocida. La altura de rebote es una medida de la dureza.
- **Dureza por prueba de abrasión:** Se somete el material a analizar a un desgaste por medio de un disco rotante con un abrasivo. La dureza estará dada por la tasa de desgaste.
- **Dureza por prueba de erosión:** El material es impactado sobre la superficie de la muestra a analizar en condiciones conocidas (velocidad, ángulo de incidencia) y la dureza será medida por la pérdida de peso debido a la erosión.

Una de las técnicas más empleada a nivel mundial es la de indentación estática. Esta técnica ha sido usada por más de cien años y la única característica relevante que se ha cambiado desde todo ese tiempo es la dimensión de la indentación [57]. Esto es de gran importancia en el caso de las películas delgadas, debido que no es independiente del sustrato y por tanto forman un sistema conjunto. Por esta razón, diversos estudios se han realizado con respecto a la contribución del sustrato al valor de dureza medido en la indentación [58]. Actualmente, cuando se consideran películas no muy delgadas se usa una regla muy común para establecer el máximo rango de penetración del indentador, y esta consiste en que la indentación no debe sobrepasar el diez por ciento del espesor total de la película [59]. En un análisis de indentación estándar, el indentador es llevado a hacer contacto y producir una penetración en el material a analizar mientras la carga aplicada y el desplazamiento son monitoreados. La dureza de la película se calcula como la relación entre la carga aplicada y el área de contacto proyectada entre

el indentador y el material. Se han desarrollado diversos modelos con el fin de estimar el área de contacto del segmento elástico sin carga en las curvas de carga-desplazamiento [58]. De los valores de carga vs. desplazamiento se puede calcular el módulo elástico reducido del material.

Bibliografía

- [1] P. Scherrer. Gött. Nach. 2, 98 (1918).
- [2] L.H. Schwartz, J.B. Cohen. *Diffraction from Materials*. 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin (1987).
- [3] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez. J. Appl. Cryst. 37, 381-390 (2004).
- [4] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. Proc. Cambridge Phys. Soc. 41, 174-181 (1944).
- [5] G.K. Williamson, W.H. Hall. Acta Metallurgica 1, 22-31 (1953)
- [6] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA (1974).
- [7] B.E. Warren, B.L. Averbach. J. Appl. Phys. 21, 595 (1950).
- [8] B.E. Warren, B.L. Averbach. J. Appl. Phys. 23, 497 (1952).
- [9] G. Ribárik. *Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties*. Tesis de Doctorado, Eötvös Loránd University (2008).
- [10] J. Ghosh, S.K. Chattopadhyay, A.K. Meikap and S.K. Chatterjee. Journal of Alloys and Compounds 453,131-137 (2008).
- [11] B. Marinkovic, R. Ribeiro de Avillez,A. Saavedra, F.C. Rizzo Assunção. Materials Research 4, 71-76 (2001).

- [12] H.M. Rietveld. Acta Cryst. 22, 151-152 (1967)
- [13] H.M. Rietveld. J. Appl. Cryst. 2, 65-71 (1969).
- [14] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci. Nucl. Instrum. Methods 3, 223-228 (1958).
- [15] P. Scardi, M. Leoni. In E.J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds.). *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. pp 51-91. Springer, Germany (2004).
- [16] P. Scardi, M. Leoni. Acta Cryst. A 58, 190-200 (2001)
- [17] P. Scardi, M. Leoni. J. Appl. Cryst. 39, 24-31 (2006)
- [18] M. Leoni, J. Martinez-Garcia, P. Scardi. J. Appl. Cryst. 40, 719-724 (2007).
- [19] M. Leoni, T. Confente, P. Scardi. Z. Kristallogr. Suppl. 23, 249-254 (2006).
- [20] P. Scardi. Z. Kristallogr. Suppl. 27, 101-111 (2008).
- [21] P.P. Ewald. Acta Cryst. A 25, 103-108 (1969).
- [22] E.F. Bertaut. Acta Cryst. 3, 14 (1950)
- [23] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [24] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. Proc. Cambridge Phys. Soc. 38, 313 (1942).
- [25] C.E. Krill, R. Birringer. Philos. Mag. A 77, 621-640 (1998).
- [26] J.I. Langford, D. Louër, P. Scardi. (2000). J. Appl. Cryst. 33 , 964-974.
- [27] P. Scardi, M. Leoni. Acta Cryst. A 57, 604-613 (2001)
- [28] N.C. Popa, D. Balzar. J. Appl. Cryst. 35, 338-346 (2002).
- [29] M.A. Krivoglaz, K.P. Ryaboshapka. Fiz. Metall. 15, 18-28 (1963).

- [30] M. Wilkens. Phys. Status Solidi A 2, 359-370 (1970); M. Wilkens. In J.A. Simmons, R. de Vit, R. Bullough. pp 1195-1221. *Fundamental Aspects of Dislocation Theory* Vol. II. Natl. Bur. Stand. (US) Spec. Publ. No. 317. Washington, DC: NBS.
- [31] J.G.M. van Berkum. Tesis de Doctorado, Delft University of Technology, Holanda (1994).
- [32] A.C. Nunes, D. Lin. J. Appl. Cryst. 28, 274-278 (1995).
- [33] M. Leoni, P. Scardi. In P. Scardi, E.J. Mittemeijer (Eds.). *Proceedings of Size-Strain III* pp. 31-32, University of Trento, Italy (2001).
- [34] G. Ribárik, T. Ungár, J. Gubicza. J. Appl. Cryst. 34, 669-676 (2001).
- [35] O. Anderoglu. *Residual stress measurement using X-ray diffraction*. Tesis de Maestría, Texas A&M University (2004).
- [36] W. N. Sharpe (Ed.). *Handbook of experimental solid mechanics*. Springer, New York (2008).
- [37] G. Totten, M. Howes, T Inoue. *Handbook of residual stress and deformation of steel*. ASM International, USA (2002).
- [38] D. J. Quinn. *Microstructure, Residual Stress and mechanical properties of thin films materials for a microfabricated solid oxide fuel cell*. Tesis de Maestría, Massachusetts Institute of technology, Cambridge (2006).
- [39] A. Anders, S. Anders, B. Juttner, W. Botticher, H. Luck, G. Schroder. IEEE transactions on plasma science 20, 466-472 (1992).
- [40] Udo Welzel, Eric J. Mittemeijer. Zeitschrift für Kristallographie 222, 160-173 (2007).
- [41] Y. Pauleau. Vacuum 61, 175-181 (2001).
- [42] A. C. Vlasveld, S. G. Harris, E. D. Doyle, D. B Lewis, W. D. Munz. Surface and coatings technology 149, 217-223 (2002).
- [43] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen, S.N. Dub. Surface and coatings technology 202, 844-853 (2007).

- [44] H.C. Lee, S.P. Hong, S.K. Kang, G.Y. Yeom. Thin solid films 517, 4100-4103 (2009).
- [45] S. Ma, K. Xu, J. He. Surface and coatings technology 142-144, 1023-1027 (2001).
- [46] K.A. Cerqua, J.E. Hayden, W.C. LaCourse. Journal of Non-Crystalline Solids 100, 471-478 (1988).
- [47] L.A. Dobrzanski, S. Skrzypek, D. Pakula, J. Mikula, A. Kriz. Journal of achievements in materials and manufacturing engineering 35, 162-158 (2009).
- [48] T. W. Clyne and S. C. Gill. Journal of thermal spray technology 5, 401-418 (1996).
- [49] V. Hauk. *Structural and residual stres analysis by nondestructive methods*. Elsevier, Amsterdam (1997).
- [50] M. van Leeuwen, J. D. Kamminga, E. J. Mittemeijer. Journal of applied physics 86, 1904-1914 (1999).
- [51] U. Welzel, J. Ligot, P. Lamparter, A. C. Vermeulenb, E. J. Mittemeijer. J. Appl. Cryst. 38, 1-29 (2005).
- [52] U. Welzel, E.J. Mittemeijer. Zeitschrift für Kristallographie 222, 160-173 (2007).
- [53] L. A. Donohue, J. Cawley, J. S. Brooks. Surface and coatings technology 72, 128-138 (1995).
- [54] I. Sakamoto, S. Maruno, P. Jim. Thin solid films 228, 169-172 (1993).
- [55] O. Knotek, M. Bohmer, T. Leyendecker. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 4, 2695-2700 (1986).
- [56] O. Knotek, F. Löffler, G. Krämer. Surface and coatings technology 54-55, 241-248 (1992).
- [57] Hiroyuki Hasegawa, Ayako Kimura, Tetsuya Suzuki. Surface and coatings technology 132, 76-79 (2000).

- [58] A. Cavaliero, J Th. M. De Hosson (Eds.). *Nanostructured coatings*. Springer, USA (2006).
- [59] I. Grimberg, V. M. Zhitomirsky, R. L. Boxman, S. Goldsmith, B. Z. Weiss. Surface and coatings technology 108-109, 154-159 (1998).
- [60] R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B. Z. Weiss. Surface and coatings technology 125, 257-262 (2000).
- [61] H. Randhawa, P. C. Johnson, R. Cunningham. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 6, 2136-2139 (1988).
- [62] V. V. Uglov, V. M. Anishchik, V. V. Khodasevich, Zh. L. Prikhodko, S. V. Zlotski, G. Abadias, S. N. Dub. Surface and coatings technology 180-181, 519-525 (2004).
- [63] Pierson, H.O. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes, New Jersey (1996).
- [64] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-ray Scattering*. Wiley-VCH, Weinheim (2006).
- [65] E. W. Niu, L. Li, G. H. Lv, H. Chen, X. Z. Li, X. Z. Yang, S. Z. Yang. Applied Surface Science 254, 3909-3914 (2008).
- [66] D. Devia, R. Ospina, V. Benavides, E. Restrepo, A. Devia. Vacuum 78, 67-71 (2005).
- [67] S. Anders, A. Anders, M. Rubin, Z. Wang, S. Raoux, F. Kong, and I. G. Brown. *Formation of Metal Oxides by Cathodic Arc Deposition*. International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF-95, San Diego, CA (1995).
- [68] A. Anders. Surface and coatings technology 183, 301-311 (2004).
- [69] D. F. Arias, Y. C. Arango, A. Devia. Applied Surface Science 253, 1683-1690 (2006).
- [70] A. Devia, H.A. Castillo, V.J. Benavides, Y.C. Arango, J.H. Quintero. Materials Characterization 59, 105-107 (2008).

- [71] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. Progress in materials science 51, 1032-1114 (2006).
- [72] O. R. Monteiro. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 111-37 (2001).
- [73] I.C. Noyan, J.B. Cohen. *Residual Stress, Measurement by diffraction and interpretation*. Springer-Verlag, New York (1987).
- [74] H. Dölle. J. Appl. Cryst. 12, 489-501 (1979).
- [75] S.J. Skrzypek, A. Baczmański. Adv. X-ray Anal. 44, 134-145 (2001).
- [76] A.G. Gómez, A.A.C. Recco, N.B. Lima, L.G. Martínez, A.P. Tschiptschin, R.M. Souza. Surface and Coatings Technology 204, 3228-3233 (2010).
- [77] A.J. Perry. Thin Solid Films 193/194, 463-471 (1990).
- [78] M.van Leuween, J.D. Kamminga, E.J. Mittemerijer. J. Appl. Phys. 86, 1904-1914 (1999)
- [79] U. Welzel, M. Leoni, P. Lamparter, E.J. Mittemeijer. J. Mater. Sci. Technol. 28, 121-124 (2002).
- [80] K. Tu, J.W. Mayer, L.C. Feldman. *Electronic thin film science for electrical engineers and materials scientists*. Macmillan, New York (1999).
- [81] W. Voigt. Lehrbuch der Krystallphysik. Teubner, Leipzig, Berlin (1910).
- [82] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech. 9, 49 (1929).
- [83] R. Hill. Proc. Phys. Soc. A 65, 349-54 (1952).
- [84] H. Neerfeld. Mitt. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 24, 61-70 (1942).
- [85] H. Möller, G. Martin. K.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. 21, 261 (1939).
- [86] R.W. Vook, F. Witt. J. Appl. Phys. 7, 2169-2171 (1965).
- [87] R.L. Snyder, J. Fiala, H.J. Bunge. Editors. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. IUCr/Oxford: University Press (1999).
- [88] P.W. Stephens. J. Appl. Cryst. 32, 281-289 (1999).

Capítulo 3

Experimentos y Software

3.1. Síntesis de los recubrimientos

Los recubrimientos de TiZrN fueron sintetizados en el laboratorio de Física del plasma, en un equipo de evaporación catódica por arco pulsado sobre sustratos de acero 316L. Estos sustratos consisten en pequeños cilindros de aproximadamente 12.7 mm de diámetro y 4 mm de altura y son preparados a través de un pulimento hasta lograr una superficie con muy baja rugosidad (pulimento a espejo). El equipo monoevaporador es mostrado en la figura 3.1.

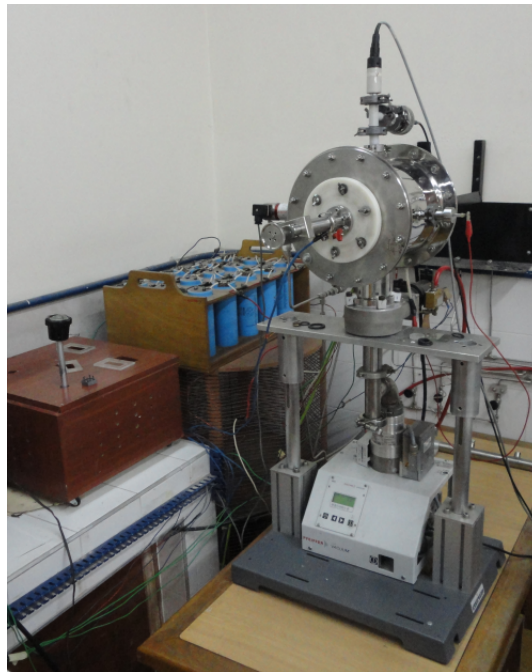


Figura 3.1: *Reactor de evaporación catódica por arco pulsado*

Posteriormente los sustratos son llevados a un baño en cuba ultrasónica para liberarlos de material particulado (de las lijas y grasas) para finalmente ser ingresados al reactor. Un último proceso de limpieza es llevado a cabo por medio de una descarga glow, mediante la cual un proceso de 'sputtering' a un voltaje de aproximadamente 1000 V y 50 mA , en atmósfera de Argón a 300 Pa de presión, logra eliminar material no deseado de la superficie del acero por medio de transferencia de momentum por parte de los iones del gas. Esta descarga es programada a una duración de 15 minutos. La deposición de los

recubrimientos fue llevada a cabo a una presión de 200 *Pa* en una mezcla de nitrógeno y argón, con una diferencia de potencial de 300 *V* entre los electrodos y una distancia entre estos de $4 \times 10^{-3}m$. El número de pulsos empleados fue de 4, cada uno con un tiempo de duración de 30 *ms* y el tiempo entre arcos fue aproximadamente de 40 *seg*. Como cátodo se usó un sinterizado de Ti-Zr (50-50 %) obtenido de la casa Kurt-Lesker con una pureza de 99.999 %. Durante el proceso de deposición se varió la temperatura del sustrato, con el fin de observar su influencia en las propiedades del recubrimiento. La variable de deposición fue la temperatura del sustrato durante las descargas. Las condiciones de temperatura para el sustrato son listados en la tabla 2.

Muestra	Temperatura del sustrato (°C)
M1	24°C
M2	50°C
M3	100°C
M4	150°C
M5	200°C

Tabla 3.1: Variación de la temperatura del sustrato para cada una de las muestras de TiZrn

3.2. Análisis químico superficial - Energía dispersiva de rayos X (EDS)

Como caracterización preliminar, se realizaron análisis de energía dispersiva de rayos X (EDS) con el ánimo de determinar los elementos presentes en la superficie del material. Estos análisis fueron realizados empleando un microscopio electrónico de barrido en ambiente (E-SEM por sus siglas en inglés) Phillips XL 30, con una energía máxima de aceleración de 30 *kV*, con fuente de electrones de Tungsteno (W). La sonda EDS utilizada es marca EDAX estándar con ventana de Berilio. Este microscopio se encuentra localizado en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Una imagen del equipo E-SEM se presenta en la figura 3.2.

3.3. ANÁLISIS DE FASE Y MICROESTRUCTURA - DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE INCIDENCIA

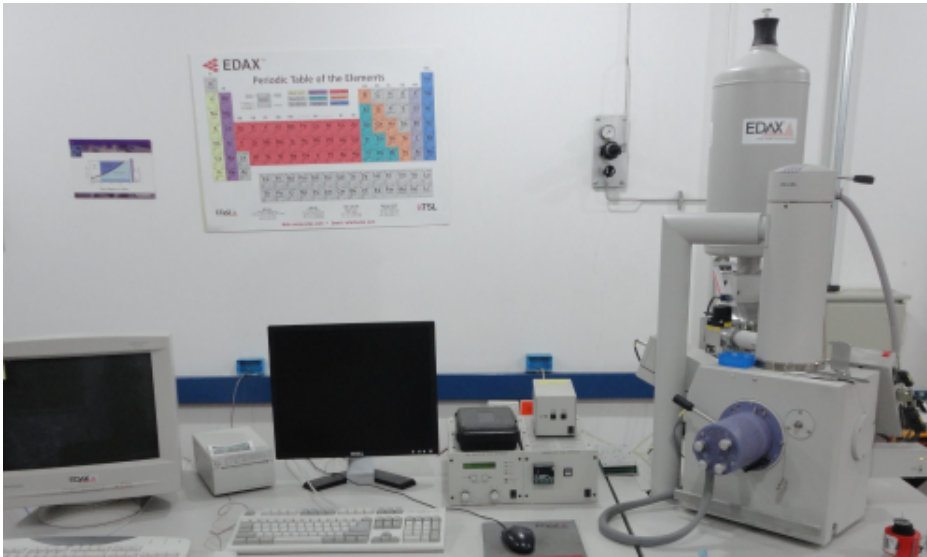


Figura 3.2: Microscopio electrónico de barrido en ambiente (ESEM) marca Phillips

3.3. Análisis de fase y microestructura - difracción de rayos X de incidencia rasante

Debido a que el espécimen de análisis es una película delgada, se utilizó el método de difracción de rayos X de incidencia rasante. Estas medidas fueron realizadas en una difractómetro Bruker D8 Advance MPD (multi-purpose diffractometer) con una configuración $\theta - \theta$. Este difractómetro cuenta con espejo de Göbel en el haz primario con lo cual fue posible realizar el análisis de incidencia rasante con la geometría de haces paralelos. Un colimador de platos paralelos fue situado en el haz difractado. Los escaneos de 2θ (detector) fueron realizados en un ángulo rasante de 1° . El modo de análisis fue paso a paso, siendo este de 0.02° con un tiempo de 3 seg por paso. La longitud de onda utilizada en este experimento fue de aproximadamente 1.5406 \AA , proveída por un tubo de rayos X de cobre (Cu-Tube). Se utilizó además un monocromador de grafito instalado para la colección del haz sin la contribución de la línea K_β . Este difractómetro se encuentra localizado en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales y se presenta en la figura 3.3.

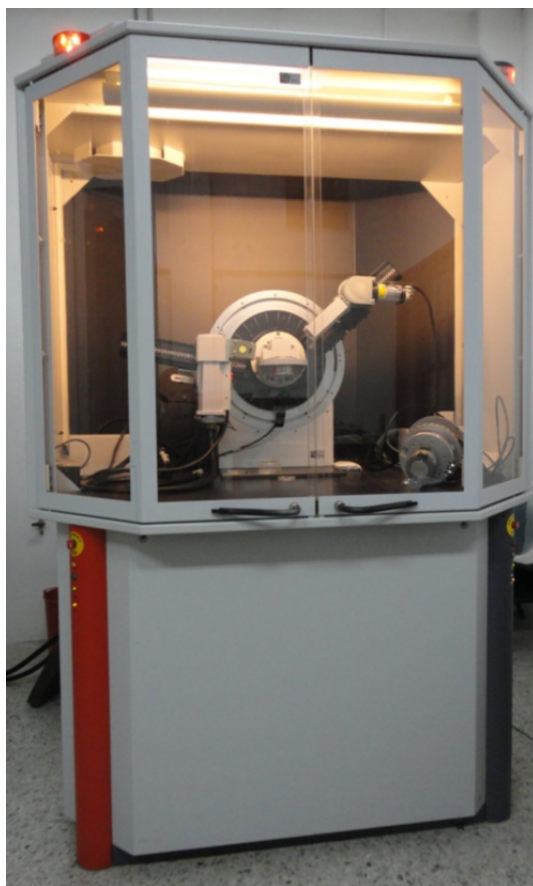


Figura 3.3: *Diffractómetro de rayos X marca Bruker*

3.4. Análisis de esfuerzos residuales - difracción de rayos X de incidencia rasante - sincrotrón

Las análisis de esfuerzos residuales fueron obtenidos por medio de medidas de difracción de rayos X de incidencia rasante. Estos fueron realizados en el Laboratorio Nacional de la Luz Sincrotrón (LNLS) localizado en Campinas - Brasil en la línea XRD1. Para estos análisis, la longitud de onda de los rayos X fue de 1.377 \AA . Se empleó un goniómetro con configuración $\theta - 2\theta$, el paso fue de 0.03 y el tiempo por paso fue variado con la finalidad de establecer la misma estadística de conteo similar para las reflexiones de difracción. Las reflexiones analizadas para este estudio fueron (111) , (220) , (311) , (331) y (420) . Se descartaron otras reflexiones debido a la superposición con los picos del sustrato y debido a su pobre estadística de conteo. Este equipo se muestra en la figura 3.4.

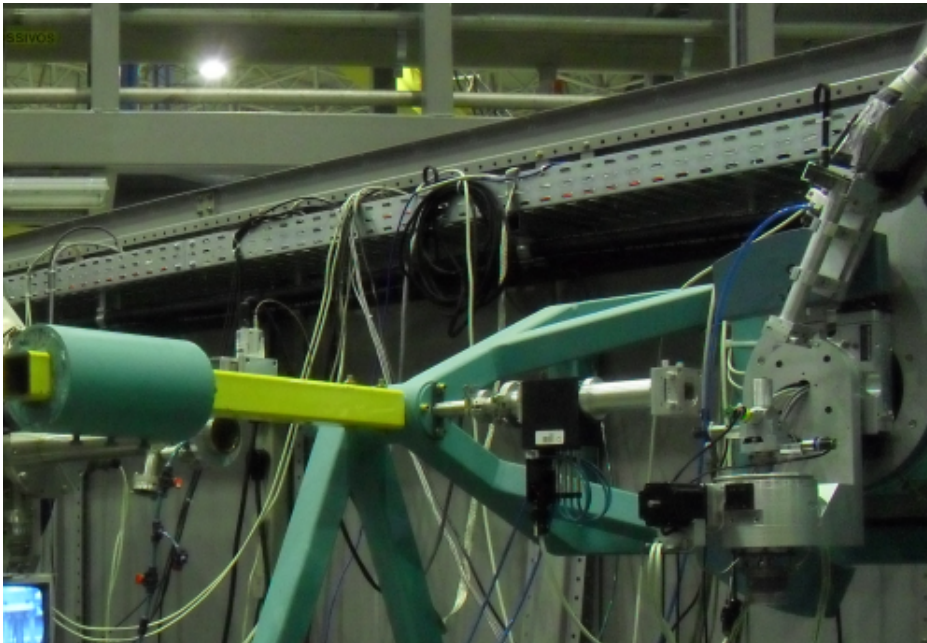


Figura 3.4: Línea XRD1 del Laboratorio Nacional de la Luz Sincrotrón

3.5. Análisis de morfología superficial - microscopía de fuerza atómica

Con el fin de obtener información morfológica de la superficie de la película, se realizaron medidas de microscopía de fuerza atómica (atomic force microscopy - AFM) en un microscopio de barrido por sonda Autoprobe CP Park Scientific Instruments. Se emplearon sondas microlever de nitruro de silicio (SiN) con un radio de curvatura de 20 nm . Se realizaron escaneos de $1\text{ }\mu\text{m}^2$ con una frecuencia de 1 Hz con 256 píxeles. Este microscopio se encuentra localizado en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales y es mostrado en la figura 3.5.

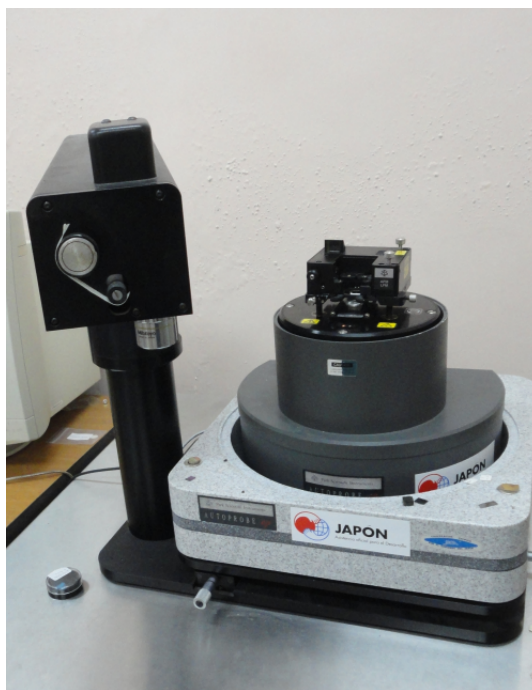


Figura 3.5: *Microscopio de barrido por Sonda (SPM) marca Park Scientific Instruments*

3.6. Análisis de dureza - Nanoindentador

Con el fin de analizar la dureza de las películas, se realizaron medidas de nanoindentación a cargas de 2 mN en 9 puntos diferentes de la muestra con un nanoindentador Nanovea Microphotonics, utilizando un indentador Berkovich con punta de diamante acoplado a una cabeza de nanoindentación IBIS de Fischer Cripps Labs y un marco de control de desplazamiento NANOVEA SERIES con una complianza de $35 \times 10^{-5} \mu\text{m}/\text{m}$. Este equipo es mostrado en la figura 3.6. Estos análisis se realizaron 3 veces para cada muestra. Este nanoindentador hace parte de los equipos de caracterización del grupo RECUBRIMIENTOS DUROS Y APLICACIONES INDUSTRIALES (RDAI), de la escuela de materiales de la universidad del Valle, en la ciudad de Cali.



Figura 3.6: *Nanoindentador marca Nanovea Microphotonics*

3.7. Software utilizado

Con el fin de aplicar los modelos que permiten extraer la información de interés de las señales resultantes de la caracterización, se utilizaron una serie de programas los cuales tienen implementados todos los procedimientos

necesarios para tal fin. A continuación se presenta un cuadro con la información de los programas utilizados para el análisis de los datos resultantes de la caracterización (cuadro 3).

Parámetros a obtener - modelo	Programa	Referencia
Estructura (determinación de la celda unidad, parámetro de red)	TOPAS 3	Bruker AXS: TOPAS 3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe, Germany (2005).
Microestructura (tamaño de cristalito y microdeformación) - Método Williamson-Hall	XPowder	www.xpowder.com
Microestructura (tamaño de cristalito y microdeformación) - Método Doble-Voigt	TOPAS 3	Bruker AXS: TOPAS 3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe, Germany (2005)
Microestructura (tamaño de cristalito y microdeformación) - Método de Rietveld	GSAS - EXPGUI	A.C. Larson and R.B. Vonreele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994) - B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. (2001). 34, 210-213.
Microestructura (tamaño y distribución de cristalitos, densidad de dislocaciones, radio de corte) - Modelamiento del patrón completo (WPPM)	PM2K	M. Leoni, T. Confente, P. Scardi. Z. Kristallogr. Suppl. 23, 249-254 (2006).

Tamaño de grano, espesor	PSI ProScan Imaging Pro- cessing	Park Scientific Instruments. Unpublished work. 1992- 1996.
Nanodureza - Modelo de Oliver y Parr	IBIS Instru- mented Inden- tation Analysis Software	www.ibisonline.com.au/ .

Tabla 3.2: Modelos (cantidades a extraer) y software utilizados en este trabajo

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización realizada a las muestras de TiZrN. Inicialmente se llevaron a cabo medidas de espectroscopía dispersiva de rayos X (*EDS*) con la finalidad de reconocer los elementos presentes en la superficie de las películas. Posteriormente se determinó la existencia de la fase y su estructura cristalina por medio de difracción de rayos X y por esta misma técnica se realizaron los estudios microestructurales y de esfuerzos residuales. Para la extracción de información de la microestructura de los patrones de difracción se utilizaron varios modelos desde los más convencionales hasta otros más complejos y aproximados. La morfología superficial de las películas fue analizada a través de microscopía de fuerza atómica en términos de tamaño de grano. El espesor también se determinó por esta técnica. La dureza de las películas fue determinada por medio de nanoindentaciones y por último se presenta un análisis de los resultados con el fin de establecer la relación entre la síntesis y las propiedades a través de las características del material analizadas.

4.1. Análisis elemental

Con el fin de conocer los elementos químicos depositados en el proceso de síntesis, se realizaron medidas de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (*EDS*). Uno de estos espectros se presenta en la figura 4.1.

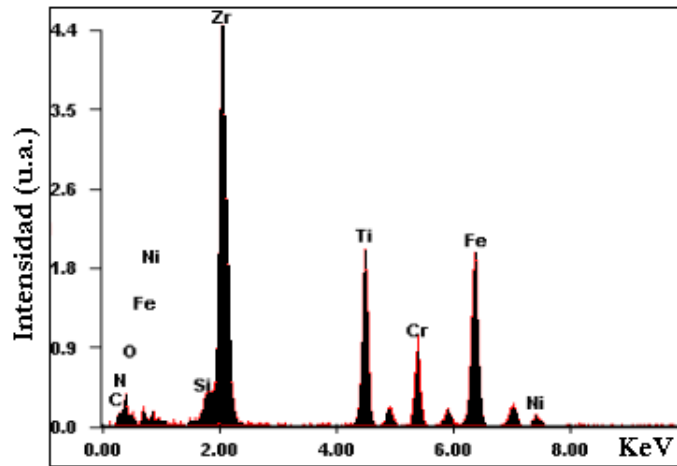


Figura 4.1: *Espectro de energía dispersiva de rayos X de la muestra crecida a temperatura de 24°C*

Se detectaron varias emisiones de rayos X en este experimento correspondientes a los compuestos de la película, del sustrato e impurezas. Se puede ver una relación de intensidades características entre los picos del circonio, el titanio y el nitrógeno debido a su capacidad de emisión de rayos X, y también se confirma la presencia de oxígeno y carbón como impurezas en las películas debido a su exposición al ambiente y manipulación. Estos análisis fueron equivalentes para todas las muestras sintetizadas y a partir de este resultado se procedió a determinar la existencia del compuesto a través de difracción de rayos X.

4.2. Análisis de fase

Luego de confirmar la existencia de los elementos químicos depositados sobre el sustrato, se realizaron medidas de difracción de rayos X de polvo con el fin de determinar la presencia de la fase de TiZrN y su estructura. En la figura 4.2 se presentan los patrones de difracción de las muestras donde se puede ver claramente la existencia de intensidades de Bragg correspondientes al compuesto de acuerdo a la base de datos PDF-4+ del *International Centre of Diffraction Data (ICDD)*, tomada de la base de datos *LINUS PAULING*. La estructura de este compuesto corresponde a una red cúbica FCC tipo roca de sal, que, por su factor de estructura, solo permite dispersión coherente (difracción) para las reflexiones (111), (200), (220) y (311) entre otras. El análisis correspondiente a la presencia de textura cristalográfica en las muestras es tratado posteriormente.

A través de un proceso de indexación se calculó el parámetro de red de cada una de las muestras. Éste se encuentra entre los valores correspondientes al TiN (4.235 Å) y el ZrN (4.63 Å) debido a la expansión de la estructura por la inclusión de átomos de Circonio en la red del TiN y teniendo en cuenta que el circonio es un átomo más grande que el titanio de acuerdo a lo reportado [1, 2, 3] y como se muestra en la figura 4.3(a).

En la figura 4.3(b) se presenta la disminución evidente del parámetro de red con respecto a la temperatura del sustrato. Esta variación es atribuida a la presencia de tensiones remanentes, cambios en la estequiometría y defectos planares en el material [50] y esto es tratado en el cálculo de esfuerzos residuales posteriormente. En resumen la caracterización previa se utilizó únicamente para identificar la fase deseada en el proceso de deposición.

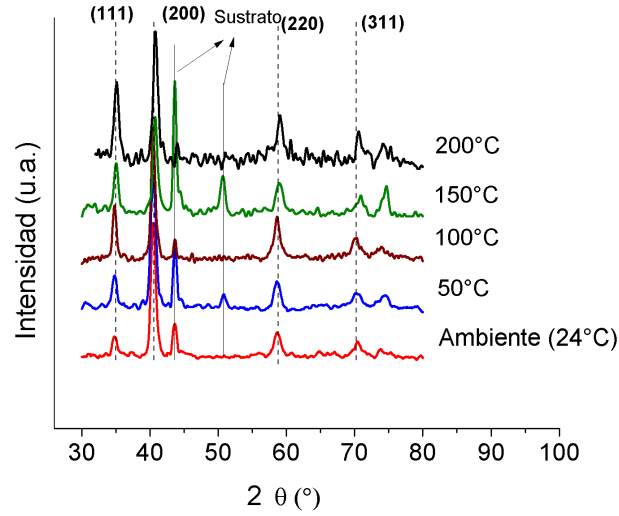


Figura 4.2: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de TiZrN sintetizadas a diferentes temperatura del sustrato

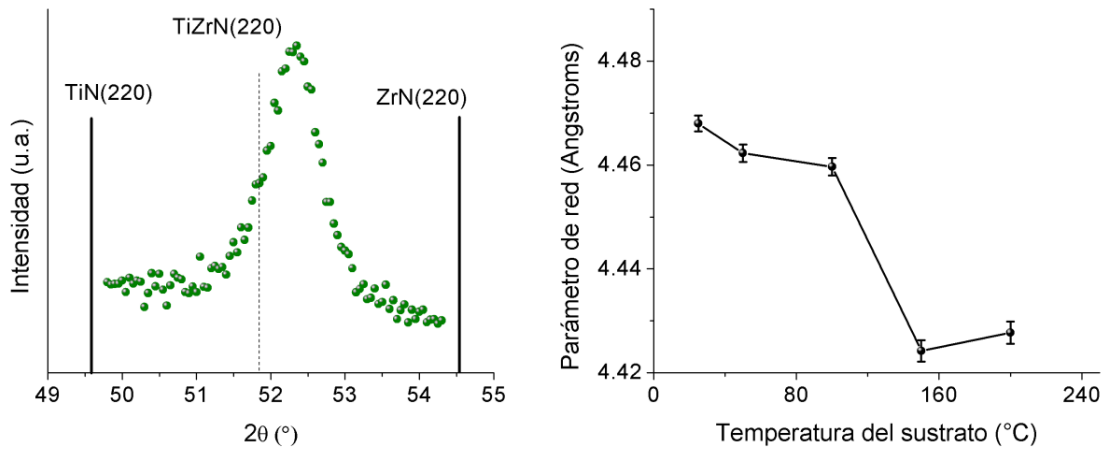


Figura 4.3: (a) Perfil correspondiente a la reflexión 220 para la muestra sintetizada a 150°C. (b) Variación del parámetro de red de las películas en función de la temperatura del sustrato

4.3. Textura cristalográfica

La textura cristalográfica se define como una orientación preferencial presente en los recubrimientos. Esta textura es comúnmente encontrada en películas delgadas debido al proceso de deposición [4]. Esta orientación preferencial es generalmente descrita en el sistema de referencia de la muestra, lo que indica, en un análisis de difracción Bragg-Brentano, que la textura es asociada a cristalitos cuyos planos son paralelos a la superficie de la muestra [5]. Debido a que la difracción utilizada en este trabajo fue difracción asimétrica (incidencia rasante), los cristalitos evaluados en este caso tienen los planos desplazados un ángulo igual a $\theta - \alpha$, donde θ es el ángulo de Bragg y α es el ángulo de incidencia del haz de rayos X con respecto a la superficie de la muestra. Esto complica un poco el análisis de textura, ya que el sistema de referencia del cristal no coincide con el sistema de referencia de la muestra, caso opuesto a la difracción Bragg-Brentano.

Para analizar de forma cualitativa si existe una orientación preferencial en las muestras se realizaron medidas a diferentes ángulos de incidencia α , lo que permite obtener información de diferentes cristalitos debido a su desplazamiento angular con respecto a la superficie de la muestra. Ya que el coeficiente de textura es calculado con las intensidades relativas de los planos identificados en el patrón de difracción para un determinado ángulo α , entonces la variación de este coeficiente a diferentes ángulos de incidencia permite identificar la textura en diferentes orientaciones de los cristalitos en el material. La importancia de elucidar la textura en el material se encuentra en la posibilidad de considerar aleatoria la distribución de orientaciones de los cristalitos en el espécimen, de donde podrá ser posible la aplicación de los modelos microestructurales descritos en el capítulo 2.

Con este fin, se tomaron medidas de difracción de rayos X para las películas sintetizadas a temperatura ambiente con los siguientes ángulos de incidencia: $\alpha[^\circ] = 0.7, 1.05, 1.4, 1.75, 2.1, 2.45, 2.8, 3.95$ y 3.5 . A partir de estos resultados se analiza la variación de la relación entre las intensidades relativas de las reflexiones (111) y (200). Estas intensidades fueron seleccionadas debido a que presentan una mayor intensidad por el bajo ángulo en el que se generan (factor de estructura atómico) y a la densidad atómica relacionada con estos planos en particular. Esto permite un análisis más confiable,

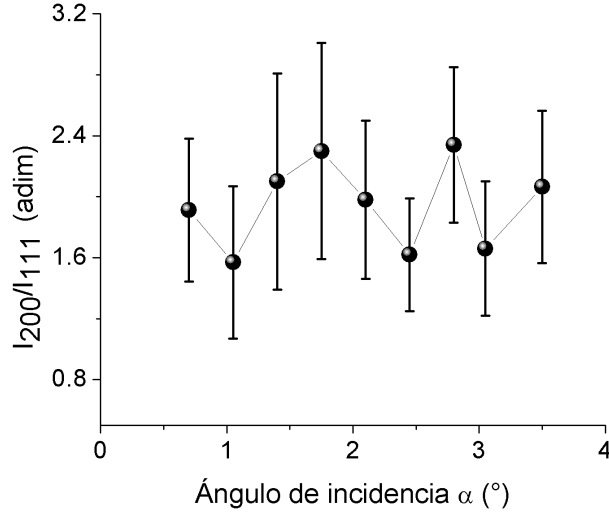


Figura 4.4: Relación entre las intensidades (111) y (200) medidos a diferentes ángulos de incidencia

teniendo en cuenta que para mayores ángulos la intensidad disminuye súbitamente lo que complica demasiado un análisis de textura.

Inicialmente se pudo confirmar que no existe una orientación preferencial en las muestras, ya que en todo el rango de ángulos de incidencia fue posible presenciar reflexiones de Bragg y esto da evidencia de la existencia de cristalitos cuyos planos cristalográficos están desplazados en un ángulo de la superficie de la muestra y por tanto se puede hablar de una orientación aleatoria de cristalitos. Teniendo en cuenta, que la relación entre las intensidades (200) y (111) ($I_{(200)}/I_{(111)}$) siempre es mayor que 1 debido a la densidad atómica correspondiente a cada plano de difracción, en la figura 4.4 se presenta la variación de la razón de intensidades en función del ángulo α . De esta gráfica se puede evidenciar que no existe variación evidente entre la relación de intensidades (111) y (200), lo cual confirma también la ausencia de una textura para alguna de estas orientaciones. Esta no existencia de una orientación preferencial es característica de las técnicas de crecimiento altamente energéticas, ya que no se produce un crecimiento ordenado lo que generaría una orientación específica en la disposición atómica en el material.

4.4. Análisis de Esfuerzos Residuales

El análisis de esfuerzos residuales por medio de difracción de rayos X se hace mediante la variación del parámetro de red del material en función de la orientación de los cristalitos en el marco de referencia de la muestra S. Esta variación es presentada por la ecuación (34) y de allí se puede observar que la pendiente corresponde al producto del esfuerzo por el parámetro de red sin esfuerzo dado por extrapolación del método. Los resultados para este análisis son mostrados en la figura 4.5.

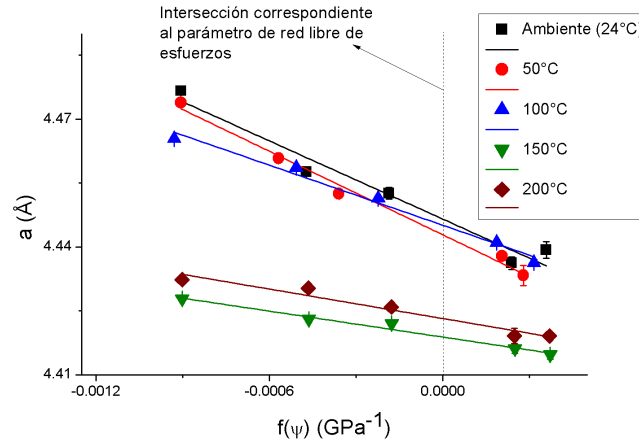


Figura 4.5: Curvas del parámetro de red en función de la expresión de las constantes elásticas y orientación del cristalito para los materiales sintetizados a diferentes temperaturas del sustrato

Esta gráfica muestra un resultado interesante con respecto al parámetro de red sin esfuerzos (a_0), el cual corresponde a la intersección de la línea correspondiente a los puntos para cada muestra con la abscisa del sistema coordenado como se muestra en la figura 4.5. Se puede observar que esta intersección no es constante para todas las temperaturas. Teniendo en cuenta que el esfuerzo residual está relacionado con la pendiente de esta curva, podría considerarse la existencia de un cambio en la estequiometría. Esto es más evidente para las muestras sintetizadas a 150°C y 200°C. Un resultado similar fue reportado por Uglov y sus colaboradores [31] para el TiZrN,

donde se obtienen tres rectas con pendientes similares pero desplazadas en el eje 'y' unas de las otras. En este trabajo, Uglov hace unas consideraciones para el tipo de material, donde toma el factor de asimetría del material cercano a la unidad y por lo tanto pasa de usar las constantes elásticas de la celda cristalina a utilizar el módulo de Young y el coeficiente de Poisson con el fin de obtener la información elástica del material para el cálculo del esfuerzo residual. Teniendo en cuenta que esta descripción elástica del material es macroscópica, Uglov considera que estas constantes son las mismas para todas las concentraciones, suponiendo que la variación en la estequiometría no es muy alta.

La figura 4.6 muestra una curva correspondiente a la ley de Vegard y los puntos correspondientes a a_0 de los resultados obtenidos para las películas de TiZrN estudiadas en este trabajo. Esta ley establece que la relación entre el parámetro de red resultante en un material cuyos átomos ha sido sustituidos en cierta cantidad por otros, tiene una dependencia lineal con la concentración del material que sustituye. La ecuación relacionada a esta ley para el caso del TiZrN se encuentra expresada en la figura 4.6. Es importante resaltar que estos datos experimentales de parámetro de red libre de esfuerzos pueden ser ubicados sobre la curva de la ley de Vegard únicamente si se asume que la variación del parámetro de red sólo depende de la relación de tamaños entre los átomos de Ti y Zr.

Considerando esto como válido podemos ver en la figura 4.6 la variación de la estequiometría para los valores de parámetro de red experimentales. Esta variación en función de la temperatura del sustrato durante la deposición es principalmente debida a tasas de desorción elevadas como se reporta en diferentes trabajos [32, 33].

Asumiendo las consideraciones del trabajo de Uglov y colaboradores [31] con respecto a la descripción elástica del material en función del módulo de Young y el coeficiente de Poisson, y teniendo en cuenta que estos no varían con los cambios en la estequiometría, se realizaron cálculos de los esfuerzos residuales presentes en las muestras a partir de los datos presentados en la figura 4.5. Esta evolución para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato es presentada en la figura 4.7.

De estos resultados es posible confirmar la existencia de un esfuerzo compresivo para todas las muestras, el cual disminuye a medida que la temper-

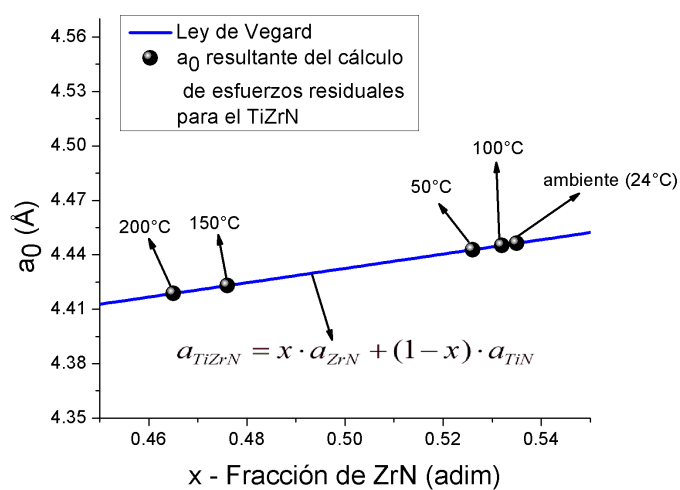


Figura 4.6: *Parámetro de red libre de esfuerzos en función de la concentración de ZrN*

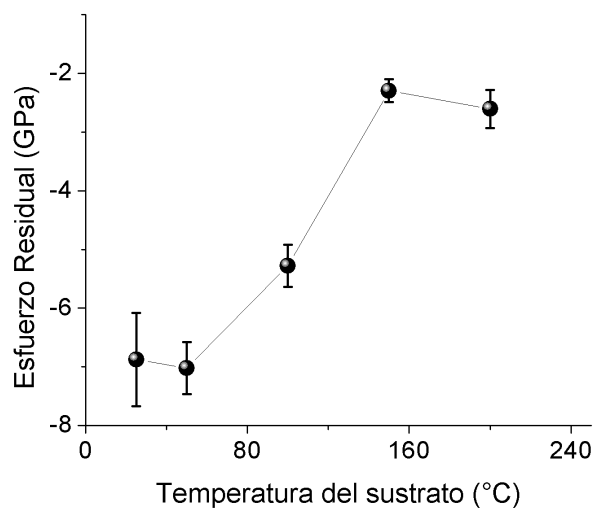


Figura 4.7: *Esfuerzos residuales de las muestras sintetizadas a diferentes temperatura del sustrato*

atura del sustrato aumenta.

Con respecto a los esfuerzos intrínsecos, una gran cantidad de reportes confirman que estos son de carácter compresivo para los materiales sintetizados por la técnica de arco catódico por la alta energía con la que llegan los átomos al sustrato [34, 38] además de ser generalmente muy elevados [31, 35, 36, 37]. A temperatura ambiente y 50°C, generalmente el esfuerzo calculado está asociado al esfuerzo intrínseco, ya que los factores de expansión térmica son bajos con respecto a los generados por el proceso de deposición. Teniendo en cuenta la alta energía de la técnica de deposición, y la pobre movilidad de átomos, debido a la baja temperatura del sustrato, los procesos de nucleación para la generación del cristal carecen de mecanismos de relajación, lo que conlleva a que el esfuerzo sea elevado. A medida que aumenta la movilidad de los átomos en la superficie del sustrato, también lo hacen los procesos de relajación, los defectos disminuyen debido a la densificación de la película y ocurre evaporación de impurezas, lo que conlleva a un menor esfuerzo intrínseco. Debido a que la temperatura no es muy elevada, en estas condiciones de temperatura del sustrato, los esfuerzos intrínsecos y extrínsecos generan una competencia, que conlleva al esfuerzo residual resultante mediante un proceso complejo.

4.5. Análisis microestructural

4.5.1. Función de resolución instrumental

Previo a cualquier caracterización en la cual se tenga en cuenta el ensanchamiento de los perfiles de difracción, es necesario realizar un análisis por el cual se determine la función de resolución instrumental, la cual modela la dependencia del ensanchamiento debido a la contribución del instrumento en función del ángulo de Bragg por medio de una muestra patrón la cual no presenta ensanchamiento por tamaño de cristalito ni microdeformaciones.

En la mayoría de los casos para esto se utiliza la función de Caglioti [6, 49], la cual expresa de forma fenomenológica esta dependencia entre el ensanchamiento y el ángulo. Para este fin, se analizó una muestra patrón de Silicio y se realizaron ajustes gaussianos a los perfiles del patrón de difracción correspondiente a esta muestra. La selección de los perfiles gaussianos para este fin fue realizada debido a que presentaron un muy buen ajuste.

Posteriormente, por medio de un ajuste de la función de Caglioti y los puntos correspondientes para el ensanchamiento, se modeló este comportamiento y

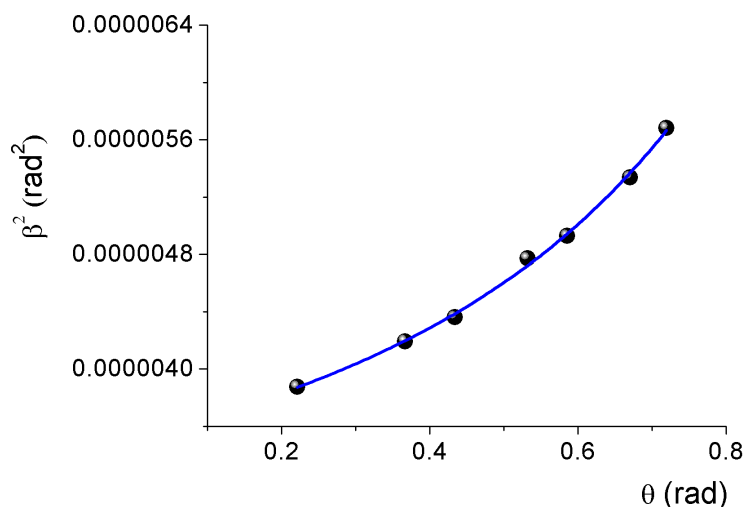


Figura 4.8: Ajuste de la ecuación de Caglioti para la determinación de la función de resolución instrumental.

el resultado es mostrado en el figura 4.8.

Este ensanchamiento es tenido en cuenta para la determinación de la contribución de la muestra al ensanchamiento de los perfiles y por lo tanto es de fundamental importancia para el análisis microestructural a partir del patrón de difracción.

4.5.2. Análisis por el método de Doble Voigt

La caracterización microestructural se inició con uno de los métodos más exitosos para el cálculo de tamaño de cristalito y microdeformación a partir de un difractograma de polvos, de acuerdo a los resultados obtenidos en el *Round Robin* realizado por Balzar y sus colaboradores [6]. Este método es el de Doble Voigt [7, 8] y los resultados obtenido son presentados en la figura 4.9, a partir de la cual se obtienen dos resultados importantes.

Inicialmente se puede concluir que el error obtenido para cada dato por el método presenta valores elevados, limitando así la posibilidad de elucidar una variación de tamaño de cristalito y microdeformación para las difer-

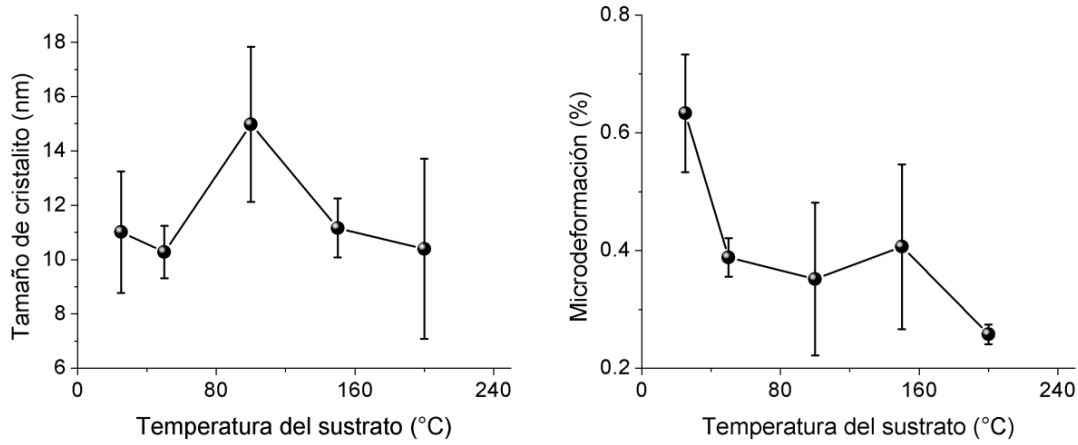


Figura 4.9: *Tamaño de cristalito y microdeformación para las muestras de TiZrN sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato*

entes muestras. Este error puede producirse por varios factores; sin embargo, debido a que los perfiles de difracción no presentaron una asimetría considerable y tampoco una estadística pobre, se puede concluir que los factores que estén afectando el refinamiento microestructural para este método provienen de la muestra, tal como anisotropías en la microestructura, las cuales no son tomadas en cuenta por este método. Más adelante se plantearán metodologías que consideren esta anisotropía mediante otro tipo de modelos complementarios.

Otro resultado importante obtenido a partir de los datos presentados en la figura 4.9 es el aumento evidente del tamaño de cristalito para la muestra de 100°C con respecto a las otras y la disminución de la microdeformación en función del aumento de la temperatura del sustrato. Cabe destacar que este aumento en el tamaño no es muy elevado ya que la variación se mantiene en un rango aproximado de 5 nm. Debido a que la única variación entre estas muestras fue la temperatura del sustrato en el proceso de sintetización, con respecto al tamaño del cristalito aparentemente se favorecen los procesos de nucleación y coalescencia debido a la movilidad de los átomos que arriban a la superficie del sustrato [13, 14, 15] al depositarse a temperaturas cercanas a 100°C. Al aumentar aún más la temperatura se produce un incremento en la energía de adsorción al punto que supera la energía de los adátomos en la superficie, por lo tanto, efectos de desorción de material influyen las eta-

pas de nucleación, lo que implica una disminución en el tamaño del cristalito [16, 17]. Se puede concluir entonces que esta temperatura representa un punto crítico para las propiedades microestructurales de las películas de TiZrN depositadas por esta técnica.

Algunos trabajos han mostrado características similares donde se evidencie la existencia de puntos críticos en la temperatura del sustrato durante la deposición [17, 51, 52].

A pesar que la variación de la microdeformación es baja durante la deposición de las películas, se puede presenciar una disminución a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento tiene una estrecha relación con el estado de esfuerzos residuales, ya que se ha reportado que estos esfuerzos residuales compresivos generan una elevada microdeformación en el interior de los cristalitos, aún si estos son tienen tamaños menores a los 10 nm [55]. Es por esto que para los tamaños de cristalito obtenidos, la microdeformación tienen una tendencia a disminuir con el aumento de la temperatura del sustrato al igual que los esfuerzos residuales, y esto debido a los procesos de relajación, movilidad y densificación explicados en la sección 4.4. Debido a que generalmente se relaciona la microdeformación con la variación en el número de las fronteras de dominio [17] las cuales se consideran como fuentes de deformación local, es importante destacar que esta influencia en este caso no se evidencia, lo cual muestra que el esfuerzo residual domina esta relación y no constituyen parámetros independientes.

4.5.3. Método Williamson-Hall

Teniendo en cuenta los evidentes errores presentados en los datos resultantes del método de doble Voigt, se realizó un análisis por el método de Williamson-Hall para identificar anisotropías en la microestructura de las películas delgadas analizadas. Este estudio se llevó a cabo considerando un perfil gaussiano para los picos de difracción experimentales por lo que se utilizó la ecuación (2).

Teniendo en cuenta que la curva de ensanchamiento integral β^{*2} con respecto al vector de difracción d^{*2} corresponde a una línea recta, cualquier desviación de este comportamiento indica una variación en los valores de los parámetros de la microestructura para ciertas orientaciones definidas. Estas

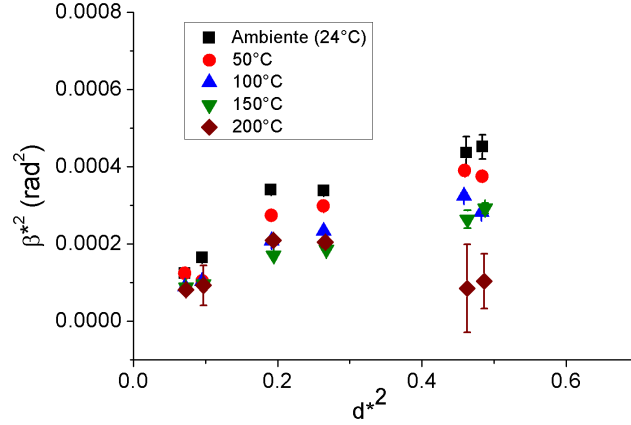


Figura 4.10: Curvas Williamson-Hall para las muestras sintetizadas a varias temperaturas del sustrato. El criterio de ajuste fue gaussiano

curvas son presentadas en la figura 4.10 y de allí se puede observar cierta dispersión del comportamiento lineal para todas las muestras. Esto evidencia la presencia de anisotropía en la microestructura. Nótese el pequeño error para cada uno de los ensanchamientos calculados al ajustar los perfiles con una función de Gauss. Debido a que estas curvas únicamente permiten una visualización cualitativa de este comportamiento anisotrópico, es necesario un método más aproximado que tenga en cuenta estas variaciones del ensanchamiento que no obedecen a una dependencia monotónica de él con el vector de difracción [18].

En la figura 4.10 se puede observar además la disminución de la pendiente de las curvas a medida que la temperatura del sustrato aumenta y esto implica una disminución en la microdeformación, lo cual fue presentado por los resultados del método doble Voigt.

4.5.4. Método de Rietveld

Posterior a esto fueron realizados refinamientos del método de Rietveld para los patrones de las muestras de TiZrN. Para tal fin se empleó el programa *General Structure Analysis System* (GSAS) [55] mediante la interfaz

EXPGUI. Un refinamiento resultante de este procedimiento es mostrado en la figura 4.11 para la muestra crecida a 100°C . Para llevar a cabo este procedimiento se empleo la función CW 4 del GSAS. De este análisis se pudo evidenciar un ensanchamiento tanto gaussiano (GU) como lorentziano LX para el tamaño de cristalito y gaussiano (GU) para la microdeformación. Para el cálculo del ensanchamiento total por tamaño de cristalito se debe usar uno de los pasos de método de doble Voigt con el fin de unir las contribuciones de los dos perfiles.

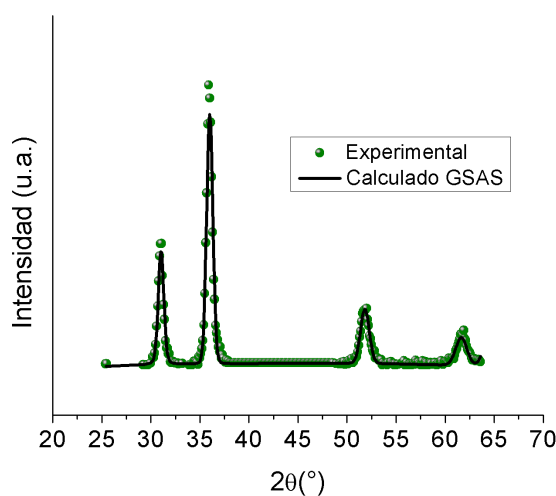


Figura 4.11: *Patrón experimental y patrón calculado por el método de Rietveld para la muestra sintetizada a temperatura de 100°C empleando el método de Rietveld*

De los resultados obtenidos se puede concluir que el patrón calculado reproduce bien el patrón experimental, lo cual puede evidenciarse con un CHI^2 igual a 2.3. Este resultado fue similar para los refinamientos de las 5 muestras.

Con respecto a la anisotropía en la microestructura, la variación del parámetro ***ptec*** ligado a la anisotropía en el tamaño del cristalito, no presentó un mejoramiento en el ajuste entre los patrones experimentales y los patrones calculados, contrario al caso de los parámetros de la anisotropía en la microdeformación (S_{220}), que al ser incluidos como parámetros de refinamien-

to mejoró el ajuste total del patrón. La variación del parámetro (S_{400}) no mostró cambio en la estadística del refinamiento. Esta mejoría en el ajuste no es muy relevante en términos de la disminución del CHI^2 . Esto implica una anisotropía leve en las películas, lo cual se encuentra dentro de los resultados obtenidos con el método de Williamson-Hall.

Como se mencionó en el trabajo de Stephens [19], (trabajo en el cual se basa el tratamiento microestructural llevado a cabo en el GSAS). Esta aproximación es fenomenológica debido a que relaciona una explicación microscópica de la deformación a los perfiles de difracción observados pero no puede predecir valores reales de parámetros de esta deformación. Posteriormente, presentan el modelo de anisotropía de la deformación descrito en la sección 2.1.5 en el cual se basa el método del modelamiento del patrón [20].

4.5.5. Modelamiento del patrón de difracción a partir de la microestructura

Finalmente, los patrones de difracción fueron sometidos a un análisis de modelamiento del patrón de difracción, a partir del cual se determinó la distribución de tamaño de cristalito y densidad de dislocaciones tal y como se describe en el capítulo 2. Como se mencionó, este análisis fue realizado en el programa de refinamiento microestructural PM2K.

En el proceso de refinamiento se asumió una distribución lognormal para el tamaño de cristalito y las constantes de entrada para el programa, las cuales describen las características elásticas del material, fueron calculadas mediante el procedimiento descrito en [9].

El programa está compuesto por dos partes principales: El Kernel y la interfaz. El Kernel contiene toda la información de los modelos, ecuaciones, constantes, etc., que serán utilizados por el usuario; y la interfaz corresponde al puente de comunicación entre el usuario y el Kernel. La forma de realizar esta comunicación es a través de un algoritmo generado por el usuario en el cual se establecen los parámetros que serán refinados a los modelos con el fin de ajustar el patrón de difracción experimental con el modelado. Este algoritmo utilizado para el refinamiento es mostrado en el apéndice A.

Los resultados obtenidos para las distribución de tamaños de cristalito son mostrados en la figura 4.12 para cada una las muestras de TiZrN preparadas

a diferentes temperaturas, asumiendo un comportamiento lognormal ampliamente evidenciado para materiales nanocristalinos [21, 22, 23, 24].

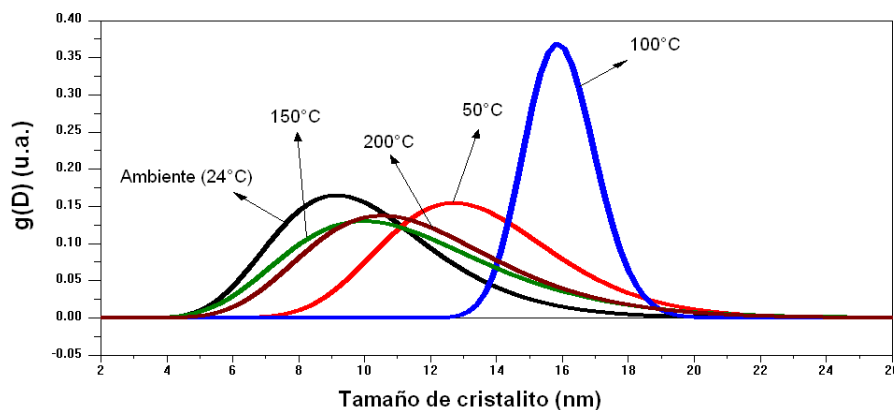


Figura 4.12: Distribución lognormal para el tamaños de cristalito de forma esférica para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato

De los resultados observados, se puede evidenciar un comportamiento similar al dado por los métodos anteriormente descritos, ya que la muestra sintetizada a 100°C presenta un desplazamiento de su valor medio a mayores tamaños de cristalito mientras las otras muestras se mantiene en un promedio de tamaño similar. La razón de este efecto ya fue discutida anteriormente para los resultados obtenidos por el método de la doble Voigt y se basa en procesos de movilidad a medida que la temperatura del sustrato aumenta durante la deposición, hasta el punto de una densificación de la película lo que genera desorción de las especies que arriban al recubrimiento.

Otro aspecto importante de las distribuciones corresponde al ensanchamiento de estas atribuido a la varianza de la distribución. Las muestras sintetizadas a temperaturas de 24°C, 50°C, 150°C y 200°C muestra una varianza similar y mucho mayor que la correspondiente a la de 100°C, lo cual implica que en esta última muestra, la mayor cantidad de los cristalitos se mantienen con valores similares de tamaño, contrario a las otras muestras como ya se mencionó. Esta disminución en la varianza para la muestra sintetizada a 100°C puede ser sustentada en dos factores principales: (a) Por un lado, a temperaturas menores a los 100°C se presenta una alta microdeformación en el material y esto puede ser una fuente de existencia de variación en los

tamaños de los cristalitas, ya que por la alta energía de la técnica y la baja temperatura del sustrato, las distorsiones asociadas a estas fronteras se distribuyen de forma aleatoria por la limitación en la movilidad en el proceso de nucleación. Posteriormente, a medida que la temperatura del sustrato aumenta, se genera una movilidad elevada de los adátomos en la superficie lo que genera una disminución en los puntos de nucleación [26], esto puede conllevar al crecimiento similar entre cristalitas. A mayores temperaturas del sustrato denominado punto crítico, se genera una alta energía de superficie en la deposición debido a que el sustrato ya no actúa de forma efectiva como agente disipativo para la energía que llevan los adátomos en el momento de la nucleación, lo cual conlleva a una densificación de la película (fuente del proceso de desorción descrito anteriormente) y por tanto se pueden generar tensiones e imperfecciones ligadas a fronteras de domino que generen una variación de tamaños de los cristalitas.

En la figura 4.13 se muestran tanto el patrón experimental como el patrón teórico generado en el software PM2K, como resultado del análisis microestructural mediante el modelamiento del patrón de difracción.

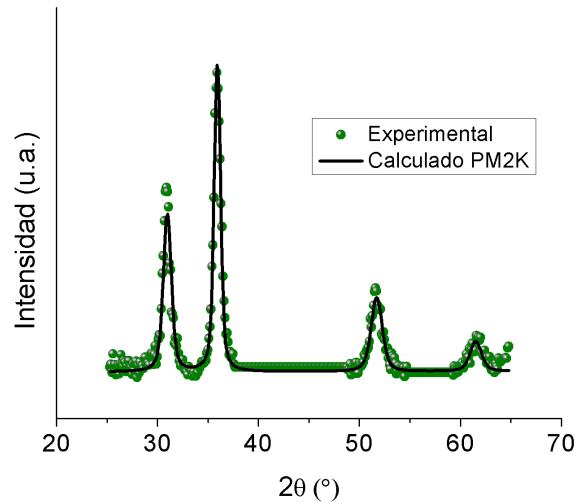


Figura 4.13: Ajuste del patrón experimental al calculado por el software PM2K para la muestra sintetizada a 24°C

De este análisis también se obtuvieron resultados para la densidad de dislocaciones en términos de la teoría de Wilkens descrita en el capítulo 2, los cuales se muestran en la figura 4.14. Debido a que estas densidades de dislocaciones fueron calculadas dentro de la consideración que las distorsiones locales en la red del material son asociadas únicamente a este tipo de deformación (dislocaciones), los resultados obtenidos para el comportamiento de estas densidades en función de la temperatura del sustrato son muy similares a las obtenidos para la microdeformación por los métodos utilizados anteriormente.

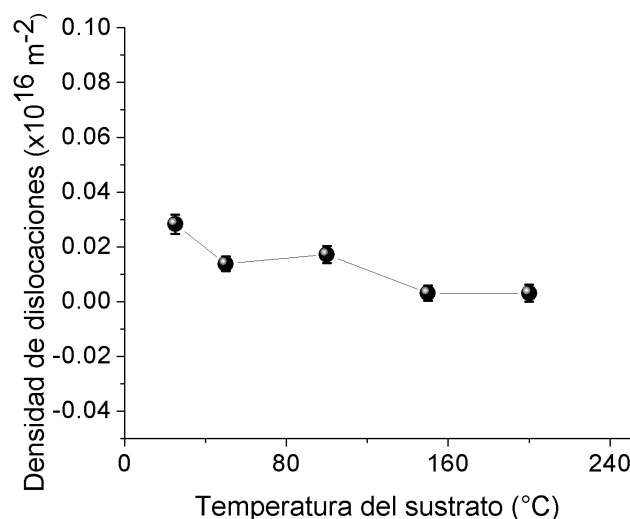


Figura 4.14: *Densidad de dislocaciones de las muestras de TiZrN en función de la temperatura del sustrato*

Los valores obtenidos para estas densidades son equivalentes a los reportados en otros trabajos realizados con nitruros intersticiales [27]. Estos valores son elevados teniendo en cuenta que los valores correspondientes para metales puros y aleaciones sin deformación y luego de un severo trabajo en frío son 10^{12} m^{-2} y 10^{16} m^{-2} respectivamente [28, 29, 30]. Esta elevada densidad de dislocaciones se debe a las características de alta potencia de la técnica de deposición por arco catódico pulsado, lo cual tiene una influencia directa en las propiedades finales del material [54].

Finalmente, teniendo en cuenta la caracterización llevada a cabo para la microestructura de este material, se puede tener una idea de la distribución de tamaño y densidad de dislocaciones que éste presenta, permitiendo contar con información más detallada de la microestructura del material para procedimientos de modelamiento, control de calidad, y diseño de materiales con aplicaciones específicas.

4.6. Morfología

Inicialmente se realizó un análisis del espesor de las películas por medio de la técnica de microscopía de barrido por sonda (*SPM*) en modo de microscopía de fuerza atómica (*AFM*).

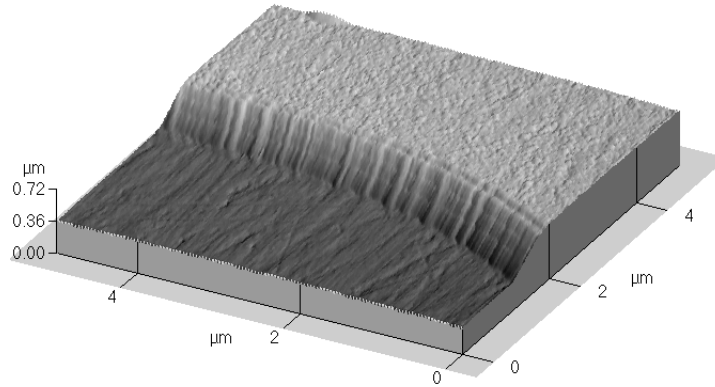


Figura 4.15: *Imagen AFM en proyección isométrica del perfil de espesor de la muestra sintetizada a 100°C de temperatura del sustrato*

En la figura 4.15 se muestra un resultado obtenido para el espesor de la muestra sintetizada a un temperatura de sustrato de 100°C. Los valores correspondientes para los espesores de cada una de las películas son presentados en el cuadro 4.

Por medio de la técnica de microscopía de fuerza atómica (*AFM*) se realizaron medidas con el fin de extraer información de la morfología de las películas de TiZrN en términos del tamaño de grano. En la figura 4.16 se

Muestra	Espesor (nm) (error)
M1	279 (9.7314) nm
M2	300 (12.34) nm
M3	312 (4.98) nm
M4	304 (17.12) nm
M5	299 (3.082) nm

Tabla 4.1: Valores para el espesor de las películas de TiZrN

muestran imágenes correspondientes a las muestras sintetizadas a temperaturas de (a) 24°C y (b) 100°C.

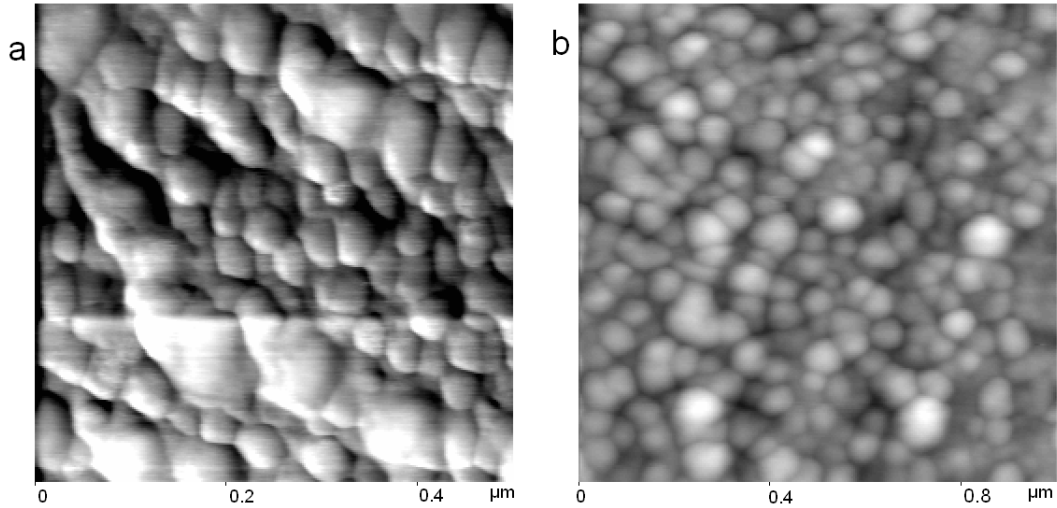


Figura 4.16: Imagen AFM de la superficie de las muestras de TiZrN sintetizadas a temperaturas del sustrato de (a) 24°C y (b) 100°C

En esta figura 4.16 podemos observar la generación de granos cuyo tamaño se encuentra en el orden de 10^1 nm, lo cual llevar a confirmar una nanoestructuración de la película. Estos tamaños de granos son superiores a los encontrados para tamaño de cristalito, teniendo en cuenta que los granos pueden contener una cantidad discreta de estos dominios cristalinos [45, 46]. La evolución de estos tamaños de grano en función de la temperatura de deposición es mostrada en la figura 4.17.

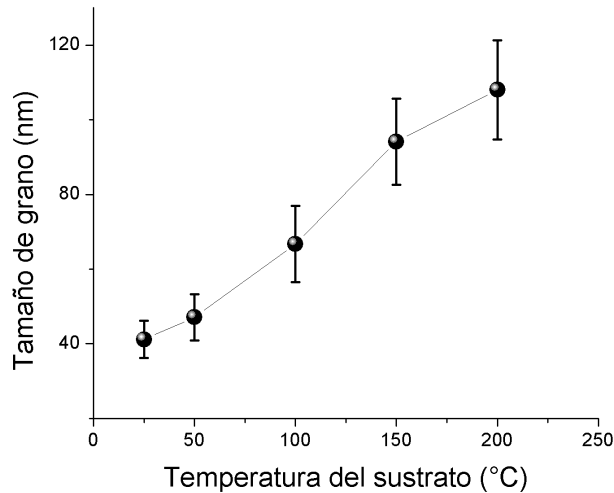


Figura 4.17: *Evolución del tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato.*

A bajas temperaturas del sustrato pueden observarse tamaños de granos pequeños debido a la baja movilidad de los adátomos lo cual contribuye a una generación de gran cantidad de centros de nucleación, lo que limita la capacidad de coalescencia de las partículas. A medida que la temperatura del sustrato aumenta puede verse un incremento proporcional del tamaño de grano ligado al favorecimiento de la movilidad [47, 48] de las partículas que llegan al sustrato presentándose una densificación de la película como se describió anteriormente en la sección 4.4. Esto confirma los procesos de desorción presentes en las películas sintetizadas a temperaturas de sustrato mayores a 100°C. Teniendo en cuenta los tamaños de cristalito promedio calculados anteriormente podemos decir que el número de cristalito en cada grano aumenta con la temperatura del sustrato debido a que a pesar del crecimiento del grano los dominios cristalinos obedecen otro comportamiento.

4.6.1. Dureza

La dureza del material fue evaluada mediante nanoindentaciones con una punta de diamante tipo Berkovich y los resultados correspondientes son

mostrados en la figura 4.18.

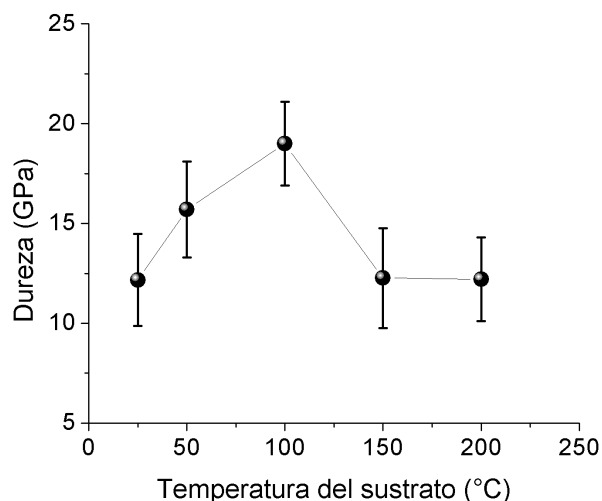


Figura 4.18: *Dureza de las películas sintetizadas a diferentes temperaturas del sustrato.*

De estos resultados es posible confirmar una variación entre pasos de temperatura, donde se presenta un aumento de la dureza a medida que la temperatura del sustrato durante la deposición también lo hace hasta puntos cercanos a los 100°C. Posteriormente, a medida que esta temperatura sigue aumentando, la dureza presenta una disminución para los puntos de 150 y 200°C. Este comportamiento tiene una fuerte relación con la variación de parámetros de síntesis en el procesamiento y es realizada a través de los parámetros microestructurales y de esfuerzos residuales anteriormente evidenciados. En general las durezas resultaron tener valores bajos, menores a los reportados para este material, esto es debido a la alta densidad de dislocaciones lo cual implica una mayor deformación local y un favorecimiento en los procesos de deformación plástica. Esta elevada deformación, como ya se mencionó, tiene una fuerte relación con el elevado esfuerzo residual, ya que este genera deformaciones en el interior de los cristalitos, a pesar que el tamaño de estos sea limitado.

A pesar de esto, se puede observar que tanto la densidad de dislocaciones como el esfuerzo residual (debido a que tienen tendencias similares) no tienen

una influencia directa con el comportamiento de la dureza en función de la temperatura de sustrato, a pesar de lo reportado en la literatura donde se establece una dependencia directamente proporcional [34, 44]. Debido a esto, es importante determinar la dependencia de la dureza en el tamaño de cristalito. Teniendo en cuenta esto, podemos observar una tendencia en la dureza similar a la del tamaño de cristalito, donde se evidencia un crecimiento a medida que la temperatura aumenta y se acerca a 100 °C y luego una disminución para temperaturas mayores. Esto puede ser evidencia de una fuerte dependencia entre la dureza y el tamaño de cristalito.

Esta contribución microestructural al comportamiento de la dureza está dada por la distribución de tamaños de cristalito. Los valores obtenidos de las medidas de estas cantidades se encuentran en un rango de 8 a 16 nm lo que conlleva a diferenciar dos casos para la descripción de la relación entre la dureza y el tamaño de cristalito conocida como relación Hall-Petch [39, 40], debido al comportamiento de la resistencia a la deformación que presentaron las películas. Esta relación establece que existe una dependencia inversa entre el tamaño de los dominios cristalinos y la dureza por la limitación del movimiento de dislocaciones debido a la alta densidad de fronteras de dominio al reducir su tamaño. Pero se ha encontrado un valor mínimo para tamaños de cristalito (10^1 nm) donde la alta densidad de fronteras de grano genera una deformación plástica conllevando a la pérdida de dureza en el material. Este efecto ha sido ampliamente reportado y es conocido como el efecto inverso de Hall-Petch [41, 42]. El límite de tamaño para determinar si existe una relación entre los tamaños de dominio y dureza correspondiente a Hall-Petch o Hall-Petch inverso no está definido aún y se reportan varios valores para este valor crítico.

Lo anteriormente descrito es consistente con el aumento de la dureza a medida que la temperatura del sustrato se acerca a los 100°C, ya que en estos puntos el tamaño de cristalito es mayor y por tanto obedece la relación Hall-Petch. A medida que la condición de crecimiento se aleja de esta temperatura los tamaños de cristalito disminuyen con lo cual se considera un comportamiento Hall-Petch inverso. También de la figura 4.18 podemos observar una asimetría dada por la fuerte disminución de la dureza para los puntos de 150 y 200°C, lo que se debe a que el cambio microestructural para las muestras sintetizadas a temperaturas de 24 y 50 °C son diferentes a los correspondientes valores microestructurales para las muestras sintetizadas a 150 y 200°C, como ya se describió en la sección 4.4.

Finalmente, podemos concluir que a medida que la temperatura del sustrato se acerca a los 100°C , el comportamiento de la dureza en función del tamaño de cristalito obedece la relación Hall-Petch, teniendo en cuenta que esta contribución predomina en estas condiciones de sintetización sobre el esfuerzo residual, ya que la dureza en este punto no obedece la relación de proporcionalidad con el esfuerzo compresivo ampliamente descrito en la literatura.

4.7. Sumario

A continuación se muestra un cuadro resumen con la información más relevante encontrada en la caracterización.

Análisis	Resultado
Doble Voigt	De este análisis microestructural se presenciaron dos resultados importantes. Inicialmente se encontró una evolución de este tamaño con una máximo para la muestra sintetizada a 100°C de temperatura del sustrato y cuyo rango se encuentra entre los 8 y 16 nm. Otro resultado importante se encuentra en el alto error resultante de los ajustes, lo cual sugiere la existencia de una anisotropía en los parámetros microestructurales.
Williamson-Hall	Se presencia una dispersión de los puntos de ensanchamiento integral de la línea recta establecida por el modelo, lo cual es evidencia directa de anisotropía. De este método también se encontró la disminución evidente en la microdeformación.
Método de Rietveld	Del método de Rietveld se observó una mejoría en el refinamiento al ajustar los parámetros de anisotropía, lo cual sugiere la utilización de un método más aproximado.
Modelamiento del patrón de difracción en términos de la microestructura	De este análisis se obtuvieron valores para la densidad de dislocaciones y distribuciones de tamaño de cristalito y se valida el comportamiento descrito por otros métodos anteriormente. Se evidencia una diferencia en la varianza para algunas de las muestras y en la densidad de dislocaciones no se presencia una alta variación contrario a lo que se esperaba por los resultados obtenidos por el método Williamson-Hall. Esto es debido a que la microdeformación, y por tanto la densidad de dislocaciones, no obedecen un comportamiento monotónico debido a la anisotropía.

Tabla 4.2: Resultados obtenidos de la caracterización de las películas de TiZrN

Análisis	Resultado
Esfuerzos residuales	De este análisis se obtuvieron dos resultados importantes. Inicialmente se evidenció un cambio en el parámetro de red a medida que la temperatura del sustrato aumenta, independiente a la pendiente de la curva a vs. $f(\psi)$ lo que sugiere un cambio en la estequiometría. También se encontró un elevado esfuerzo residual compresivo para la muestra sintetizada a ambiente y una evolución de este esfuerzo a valores menos compresivos a medida que la temperatura del sustrato aumenta.
Morfología	Este análisis morfológico se realizó en función del tamaño de grano, el cual aumenta con la temperatura del sustrato, y confirma la densificación del recubrimiento generándose procesos de desorción.
Dureza	Inicialmente los valores de dureza obtenidos fueron bajos con respecto a lo reportado, debido a la existencia de una alta deformación (densidad de dislocaciones) debido al elevado estado de esfuerzo residual al cual están sometidas las muestras. Por otro lado, de acuerdo al tamaño de cristalito, la dureza encontrada en este trabajo es descrita desde dos descripciones contrarias debido a la escala para estos tamaños de dominio. Para cristalitos mayores se encontró un comportamiento de acuerdo a lo descrito por la relación de Hall-Petch y para menores tamaños el Hall-Petch inverso explica bien esta evolución. Finalmente se determinó que la dureza para las muestras sintetizadas son influenciadas de mayor manera por el tamaño de cristalito sobre la influencia del esfuerzo residual compresivo y la microdeformación local.

Tabla 4.3: Resultados obtenidos de la caracterización de las películas de TiZrN

Bibliografía

- [1] R. L. Boxman, V. N. Zhitomirsky, I. Grimberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B. Z. Weiss. Surface and coatings technology 125, 257-262 (2000).
- [2] Y.D. Su, C.Q. Hu, M. Wen, C. Wang, D.S. Liu, W.T. Zheng, J. Alloy Compd. 486 (2009) 357.
- [3] R. Ospina-Ospina, J.F Jurado, J.M: Vélez, P,J, Arango, C. Salazar-Enriquez, E. Restrepo-Parra. Surface and coatings technology 205 2191-2196 (2010).
- [4] U. Welzel. Diffraction analysis of residual stress; modelling elastic grain interaction. Tesis Doctoral, Universidad de Stuttgart, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (2002).
- [5] M. Birkholz, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Weinheim (2006).
- [6] D. Balzar, N. Audebrand, M.R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Löuer, O. Masson, C.N. McCowan, N.C. Popa, P.W. Stephens, B.H. Toby. J. Appl. Cryst. 37, 911-924 (2004).
- [7] R.L. Snyder, J. Fiala, H.J. Bunge. Editors. Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. IUCr/Oxford: University Press (1999).
- [8] D. Balzar, H. Ledbetter. Advances in X-ray Analysis 38, 397-404 (1995).

- [9] J. Martinez-Garcia, M. Leoni, P. Scardi. PHYSICAL REVIEW B 76, 174117 (2007).
- [10] A.G. Gómez, A.A.C. Recco, N.B. Lima, L.G. MArtinez, A.P. Tschiptschin, R.M. Souza. Surface and Coatings Technology 204, 3228-3233 (2010).
- [11] Langford, J. I. (1980). In Accuracy in Powder Diffraction, NBS Special Publication No. 567, edited by S. Block and C.R. Hubbard, 255-269. Washington, D.C.: National Bureau of Standards.
- [12] D. Balzar. J. Appl. Cryst. 25, 559-570 (1992).
- [13] J.M. Albella. Láminas Delgadas y Recubrimientos (2003).
- [14] V.J. Benavides, C.D. Salazar, M.E. Espitia, D.M. Devia, A. Devia. Phys. Scr. T131, 014021 (2008).
- [15] O.R. Monteiro. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 111-37 (2001).
- [16] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, H. Makino, N. Yamamoto, T. Yamamoto. Surface and Coatings Technology 202, 973-976 (2007).
- [17] H. Jiménez, E. Restrepo, A. Devia. Surface and Coatings Technology 201, 1594-1601 (2006).
- [18] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez. J. Appl. Cryst. 37, 381-390 (2004).
- [19] P.W. Stephens. J. Appl. Cryst. 32, 281-289 (1999).
- [20] E.J. Mittemeijer, P. Scardi (Eds.). *Diffraction analysis of the microstructure of materials*. Springer, Germany (2004).
- [21] G.H. Comsa. Phys. Colloques 38 C2-185-C2-190 (1977).
- [22] J.I. Langford, D. Louer, P. Scardi. J. Appl. Cryst. 33, 964 (2000).
- [23] C.E. Krill, R. Birringer. Phil. Mag. A 77, 621 (1998).
- [24] J. Gubicza, J. Szépvölgyi, I. Mohai, L. Zsoldos, T. Ungár. Mat. Sci. Eng. A 280- 263 (2000).
- [25] Ch.D. Terwilliger, Y.M. Chiang. Acta Met. Mater. 43, 319 (1995).

- [26] R.W. Vook. Int. Metals Rev. 27, 209 (1982).
- [27] J. Gubicza, J. Szépvölgyi, I. Mohai, L. Zsoldos, T. Ungár. Materials Science and Engineering A280, 263-269 (2000).
- [28] J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhofer, G. Eggeler. Acta Materialia 51, 4847-4862 (2003).
- [29] P. Haasen. *Physical metallurgy*. Cambridge: Cambridge University Press (1986).
- [30] A. Cottrell. An introduction to metallurgy. Cambridge: Cambridge University Press, 1975.
- [31] V.V. Uglov, V.M. Anishchik, S.V. Zlotski, G. Abadias. Surface and Coatings Technology 200, 6389-6394 (2006).
- [32] Chia-Han Lai, Ming-Hung Tsai, Su-Jien Lin, Jien-Wei Yeh. Surface and Coatings Technology 201, 6993-6998 (2007).
- [33] J. Musil, R. Daniel, Surf. Coat. Technol. 166 (2-3), 243 (2003).
- [34] K. Sato, N. Ichimiya, A. Kondo, Y. Tanaka. Surface and Coatings Technology 163-164, 135-143 (2003).
- [35] M. Dopita, Ch. Wüstefeld V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, M. Ruzicka, D. Rafaja. Z. Kristallogr. Suppl. 27, 245-252 (2008).
- [36] C. Sarioglu, Ugur Demirler, M. Kursat Kazmanli, Mustafa Urgan. Surface and Coatings Technology 190, 238-243 (2005).
- [37] Yin-Yu Chang, Shun-Jan Yang, Da-Yung Wang. Surface and Coatings Technology 201, 4209-4214 (2006)
- [38] Ian G. Brown. Annual review of materials science 28, 243-269 (1998).
- [39] H. Gleiter, Prog. Mater. Sci. 33, 223 (1989).
- [40] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. Progress in Materials Science 51, 427-556 (2006).
- [41] W.J. Karsten, J. Schiøtz. *Computational material science: Nanoscale plasticity*. Nature materials 1, 15-16 (2002).

- [42] S. Takeuchi. Scripta Mater. 44, 1483 (2001).
- [43] N. Huber, J. Heerens. Acta Materialia 56, 6205-6213 (2008).
- [44] C. Lu, Y.W. Mai, Y.G. Shen. J. Matter. Sci. 41, 937-950 (2006).
- [45] J.R. Ares, A. Pascual, I.J. Ferrer, C. Sánchez. Thin Solid Films 480-481, 477-481 (2005).
- [46] J.M. McHale, P.C. McIntyre, K.E. Sickafus, N.V. Coppa. J. Mater. Res. 11 (1996).
- [47] V. Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla, R. Chandra. Materials Chemistry and Physics 111, 414-418 (2008).
- [48] R.W.J. Chia, C.C. Wang¹, J.J.K. Lee. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 209, 45-49 (2000).
- [49] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci. Nucl. Instrum. Methods 3, 223-228 (1958).
- [50] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2nd Ed., John Wiley & Sons, USA (1974).
- [51] S.R. Choi, I.W. Park, S.H. Kim, K.H. Kim. Thin Solid Films 447-448, 371-376 (2004).
- [52] M.M. Larijani, N. Tabrizi, Sh. Norouzian, A. Jafari, S. Lahouti, H. Haj Hosseini, N. Afshari. Vacuum 81, 550-555 (2006).
- [53] R.W. Vook, F. Witt. J. Appl. Phys. 7, 2169-2171 (1965).
- [54] Y.H. Cheng, T. Browne, B. Heckerman. J. Vac. Sci. Technol. A 27, 82 (2009).
- [55] GSAS - EXPGUI. A.C. Larson and R.B. Von reele, "General Structure Analysis System (GSAS)", Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994) - B. H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J. Appl. Cryst. (2001). 34, 210-213.

Capítulo 5

Conclusiones

- Se sintetizaron películas delgadas de TiZrN por la técnica de arco catódico pulsado variando la temperatura del sustrato durante la deposición.
- Se analizó la microestructura de cada muestra y se evidenció una anisotropía ligada a las distorsiones locales en la red.
- La muestra sintetizada a 100°C presento una microestructura diferente a las otras, presentando una distribución de tamaño mucho mas estrecha y mayor tamaño de cristalito debido a competencias de movilidad de adátomos y desorción.
- Del análisis de esfuerzos residuales se observo un esfuerzo compresivo para todas las muestras y la disminución de este con el aumento de la temperatura.
- Se encontró evidencia de cambios en la estequiometría para las muestras sintetizadas a 150 y 200°C.
- Los valores para densidad de dislocaciones presentaron una equivalencia a los presentados por un metal altamente deformado y su variación no es muy elevada entre temperaturas de sustrato.
- A pesar de los cambios microestructurales en función de la temperatura del sustrato durante la deposición, el tamaño de grano en la superficie presentó un aumento directamente proporcional con el aumento de este parámetro de crecimiento.
- La dureza de las películas presentó una relación con el tamaño de cristalito correspondiente tanto a la relación Hall-Petch y la relación Hall-Petch inverso.
- Los valores de mayor dureza fueron presentados para las muestras con mayor esfuerzo residual compresivo y esta disminuye a medida que este esfuerzo disminuye.
- A temperaturas cercanas a los 100°C, se encontró una mayor influencia al comportamiento de la dureza por parte del tamaño de cristalito con respecto a la contribución del esfuerzo residual. Esto es inverso para las muestras sintetizadas a otras temperaturas.

- Finalmente se modeló el patrón de difracción en base a la microestructura de las películas delgadas de TiZrN, calculando valores con un sentido físico real en el campo de la ciencia e ingeniería de los materiales, y se estableció la relación entre las propiedades y procesamiento en función de estos parámetros microestructurales.

Capítulo 6

Perspectivas y futuros trabajos

Dentro de algunos trabajos posteriores a este con el fin de darle continuidad, se encuentran los siguientes:

- Debido a que las propiedades en general de los materiales dependen fuertemente de su microestructura, el estudio microestructural de otros materiales con diferentes propiedades es un campo amplio de investigación y aplicación.
- Incluir parámetros de asimetría en el análisis de esfuerzos residuales relacionados con modelos de interacción de granos como el Vokk-Witt [53].
- Profundizar más en el estudio de los mecanismos de dislocación presentes en los diferentes tipos de estructuras cristalinas.
- Variar otros parámetros de deposición, con el fin de relacionar la síntesis, la microestructura y las propiedades en materiales determinados.
- Realizar análisis cuantitativo elemental con el fin de determinar la estequiometría del material experimentalmente con la finalidad de establecer su dependencia con los parámetros de síntesis y lograr una mejor cuantificación.

Apéndice A

Algoritmo PM2K

Algoritmo utilizado como entrada para el software PM2K con el fin de realizar el modelamiento. Los espacios escritos con *x* corresponden a los valores iniciales y fijos de los parámetro del modelo con el fin de generar el patrón de difracción.

```
//Nitruro de Titanio - Circonio (TiZrN)
loadData('TiZrN.xy', WPPM())

enableFileFit()

par !w11 0.137791, !iRel1 1

addWavelength(w11, iRel1)

addPhase(a0 xxxxx/+ esd: xxxxx +/, a0, a0, 90, 90, 90, 'fcc')

par !W xxxxx, !V xxxxx, !U xxxxx
par !a 0, !b 0, !c 0

convolveFourier(CagliotiUVWabc(U,V,W,a,b,c))

convolveFourier(SizeDistribution('sphere','lognormal',mu xxxxx/+
esd: xxxxx +/, sigma xxxxx/+ esd: xxxxx +/ max xx min xx))
par ! Dave/+ xxxxx, esd: xxxxx +/:=exp(mu+sigma2/2);
par ! sd/+ xxxxx,
esd: xxxxx +/:=exp(2*mu+sigma2)*(exp(sigma2)-1))1/2;

convolveFourier(Wilkens(rho xxxxx/+ esd: xxxxx +/, Re xxxxx/+ esd:
xxxxx +/, xxxxx, xxxxx, xxxxx,
xxxxx,!mixp xxxxx, burgers/+ xxxxx,
esd: xxxxx +/:=a0*sqrt(2)/2;))

addPeak( 1, 1, 1, @ xxxxx/+ esd: xxxxx +/)
addPeak( 2, 0, 0, @ xxxxx/+ esd: xxxxx +/)
addPeak( 2, 2, 0, @ xxxxx/+ esd: xxxxx +/)
addPeak( 3, 1, 1, @ xxxxx/+ esd: xxxxx +/)

mul(LPFactorSecondary(xxx))
```

```
add(Chebyshev(@ xxxxx/+ esd: xxxxx +/, @ xxxxx/+ esd: xxxxxx +/))  
  
shift(ZeroError(@ xxxxx))
```